Ionenselektive Austauscherharze durch vernetzende Copolymerisation vinylsubstituierter Dithiophosphinatometallkomplexe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathemetisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Ulrich Braun

aus Altenbruch/Cuxhaven

Düsseldorf 1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543915_0096

Ionenselektive Austauscherharze durch vernetzende Copolymerisation vinylsubstituierter Dithiophosphinatometallkomplexe

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Ulrich Braun

aus Altenbruch/Cuxhaven

Düsseldorf 1983

Referent: Prof. Dr. W. Kuchen

Korreferent: Prof. Dr. G. Wulff

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Oktober 1983

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. W. Kuchen

ausgeführt.

Für die perspektivenreiche Themenstellung, die intensive Betreuung und die großzügige Unterstützung möchte ich ihm herzlich danken.

Inhaltsübersicht

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Synthese und Charakterisierung vinylisch substituierter Dithiophosphinsäuren, einiger ihrer Derivate und Metallkomplexe	9
2.1	Synthese von Dithiophosphinsäuren des Typs $R_2P(S)SH$ (R = Vinyl, 2-Vinylphenyl, 4-Vinylphenyl)	13
2.2	Salze und Ester $R_2P(S)SX$ (X = NH_4 bzw. $NHEt_3$, CH_3)	19
2.3	Metallkomplexe $[R_2PS_2]M/n$ (M/n = Ni/2, Co/2, Cr/3)	21
2.4	Spektroskopische Untersuchungen an den Verbindungen 15, 17 und 18	26
3.	Das Polymerisationsverhalten der Verbindungen $R_2P(S)SCH_3$ und $[R_2PS_2]M/n$	32
4.	Vernetzende Copolymerisation in wäßriger Suspension	39

Seite

4.1. Makroporöse Polymere 40

4.2 Suspensionspolymerisation 41

4.3 Herstellung und Charakterisierung der Austauscherharze 43

5. Untersuchungen zum Ionenaustauschverhalten der makroporösen Harze 50

6. Experimenteller Teil 61

6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen 61

6.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen 64

6.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Salze $R_2P(S)SHNR'_3$ 15a-c 66

6.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Ester $R_2P(S)SCH_3$ 17a-c 70

6.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Metallkomplexe $[R_2PS_2]M/n$ 18a-i 73

6.6 Herstellung der Austauscherharze 82

Seite

6.7 Durchführung der Ionenaustauschexperimente 87

6.8 Anhang 93

7. Zusammenfassung 98

8. Literaturverzeichnis 103

1. Einleitung und Problemstellung

Der industrielle Einsatz von Ionenaustauschern gewinnt in zunehmendem Maße an wirtschaftlicher Bedeutung. Neben der traditionellen Anwendung in der Wasseraufbereitung finden Ionenaustauscher als Ergänzung oder Alternative zu Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren in der Hydrometallurgie[1,2] oder in der Kerntechnik[3] reges Interesse. Als weitere Verwendungsmöglichkeiten seien die Katalyse[4] und die Ligandenaustauschchromatographie[5] erwähnt.

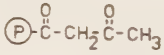
Technologisch gelang der entscheidende Durchbruch mit der Entwicklung von Austauschern auf Kunstharzbasis, wenngleich auch anorganische Ionenaustauscher (z.B. Zeolithe) für bestimmte Einsatzgebiete (z.B. hohe Temperatur- oder Strahlenbelastung) ihre Berechtigung finden. Die meisten der heutigen Austauscher sind Styrol-Divinylbenzol-Copolymere, die nach der Herstellung des Polymergerüstes auf geeignete Weise funktionalisiert werden[6].

Die Geschichte der Ionenaustauscher ist gekennzeichnet von dem Bestreben, durch Selektivitätssteigerung technisch relevante Substanzgemische in ihre Komponenten auftrennen zu können, bzw. eine bestimmte Ionensorte zu separieren. Hier bereitet die Trennung der Übergangselemente beispielsweise zur Reindarstellung von Nickel[7] oder Kupfer[2] noch erhebliche Schwierigkeiten.

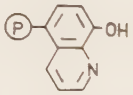
Andererseits sind bereits beachtliche Trennergebnisse an einfachen Kationenaustauschern vom Sulfonsäuretyp erzielt worden. So gelang F.H. SPEDDING[8,9] die Trennung sämtlicher Seltenerdmetalle durch Elution mit Komplexbildnern, darüber hinaus bietet sich die Möglichkeit der Separierung anionischer Schwermetallkomplexe an stark basischen Anionenaustauschern[10,11].

Da alle Übergangsmetalle zur Ausbildung sehr stabiler Chelatkomplexe neigen, war man bereits sehr früh bestrebt, Ionenaustauscher mit chelatbildenden Gruppen zu synthetisieren. Hier orientierte man sich in erster Linie an den aus der analytischen Chemie bekannten Komplexbildnern. Von den zahlreichen bisher synthetisierten Chelatharzen seien hier nur einige exemplarisch aufgeführt:

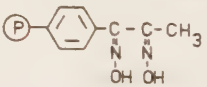
1,3-Diketonharze[12,13]



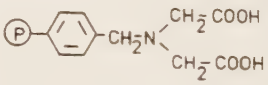
8-Hydroxychinolin-harze[14,15]



Dioximharze[16,17]



Iminodiessigsäure-harze[18]



Ⓟ = Polymergerüst

Die zuletzt genannten Iminodiessigsäureharze werden seit 1959 in großtechnischem Maßstab produziert und sind unter den Namen "Dowex A-1","Chelex 100" oder "Lewatit TP 207" im Handel. Mit ihnen gelingt die Abtrennung der meisten Schwermetalle von den Alkali- und Erdalkalimetallen auch in Gegenwart sonst störender Komplexbildner (mit Ausnahme von EDTA)[19].

Die Trennergebnisse an diesen Chelatharzen sind bestimmt von den relativen Stabilitätskonstanten der durch sie gebildeten Metallkomplexe. Diese unterscheiden sich aber bei den Komplexen benachbarter Übergangsmetalle nur geringfügig beispielweise gilt für EDTA

	Co	Ni	Cu	
log k	16.3	18.6	18.8	bei 20°C [20]

Offensichtlich werden neben den von elektronischen Parametern abhängigen Stabilitätskonstanten weitere Unterscheidungskriterien benötigt, um einem Austauscherharz eine befriedigende Ionenspezifität zu verleihen.

In diesem Zusammenhang erhob sich für uns nun die Frage, ob sich ionenspezifische Austauscherharze vielleicht erhalten ließen, wenn man komplexbildende Haftgruppen in einer spezifischen räumlichen Anordnung im Polymer fixiert. Dies könnte z.B. dadurch geschehen, daß Metallkomplexe definierter Koordinationsgeometrie, die polymerisations-

fähige Liganden enthalten, mit geeigneten Comonomeren zu einem starren Harzgerüst polymerisiert werden. Gelänge es nun, die komplexierten Ionen aus dem Harz zu eluieren, so sollten in ihm Hohlräume resultieren, die zur Aufnahme des betreffenden Metallions "maßgeschneidert" sind. Denn für dieses Metallion ist dann nicht nur der Durchmesser des so erhaltenen Hohlraumes eine charakteristische Größe, sondern darüber hinaus auch die räumliche Ausrichtung der Donatoratome etwa in planarer, tetraedrischer oder oktaedrischer Geometrie.

Die Erzeugung spezifischer Hohlräume mit definiert angeordneten Haftgruppen wurde erstmals von G. WULFF[21] realisiert. Zielsetzung war hier allerdings die Auftrennung racemischer Gemische in ihre Antipoden. Hierzu wurden vinylisch substituierte Boronsäuren mit optisch aktiven Mannopyranosiden verestert und sodann mit Styrol und Divinylbenzol zu hochvernetzten Harzen copolymerisiert. Nach der hydrolytischen Abspaltung des als Matrize dienenden Mannopyranosids blieb die Anordnung der Haftgruppen in der von dem Matrizenmolekül geprägten Geometrie erhalten. Die so erzeugten Polymere haben sich bereits als hervorragende enantioselektive Sorbentien bewährt.

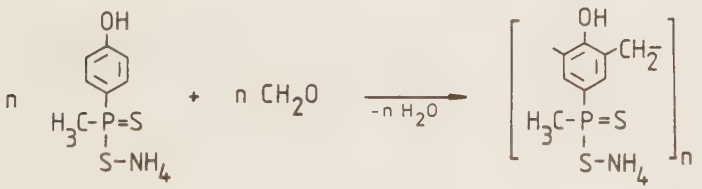
Unter Anwendung dieses, als "Template - Polymerisation"[21] bezeichneten Verfahrens sind, während die vorliegende Arbeit erstellt wurde, mehrere Publikationen, die sich mit der Herstellung ionenspezifischer Austauscherharze

befassen, erschienen. Hierbei beschreitet man zwei unterschiedliche Wege, nämlich

1.) die lineare Polymerisation von Komplexbildnern wie Vinylpyridin (H. NISHIDE u. E. TSUCHIDA[23]) oder Vinylphosphonsäureester/Acrylsäure (A.A. EFENDIEV u. V.A. KABANOV[24], anschließende Komplexierung durch Metallionen und darauf folgende Vernetzung.

2.) die vernetzende Copolymerisation von 4'-Methyl-4-vinyl-2,2'-bipyridin und Divinylbenzol in Gegenwart von Metallionen (S.N. GUPTA u. D.C. NECKERS[25].

Diese beiden Verfahrensweisen unterscheiden sich somit erheblich von dem oben beschriebenen Konzept, welches darauf hinzielt, wohldefinierte Komplexe in einer polymeren Matrix chemisch zu binden und das im Arbeitskreis von W. KUCHEN bereits seit längerem verfolgt wird. So konnte das von W. KUCHEN und R. UPPENKAMP[26] hergestellte Ammonium-methyl-4-hydroxyphenyldithiophosphinat 1 mit Formaldehyd polykondensiert werden (Gl. 1).

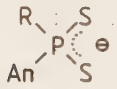


1

(Gl. 1)

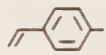
Leider wurden die PS_2-Gruppierungen unter den Kondensationsbedingungen teilweise zerstört, zudem wiesen die erhaltenen Harze wegen fehlender Porosität nur ein mäßiges Komplexierungsvermögen auf.

Desweiteren eröffneten vinylsustituierte Dithiophosphinatoliganden des Typs 2



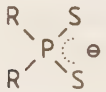
2

a) R = (27)

b) R =  (28)

An =

erstmals die Möglichkeit der radikalisch initiierten Copolymerisation mit olefinischen Monomeren. Allerdings wurden von W. KUCHEN und H. KECK[27] aus 2a nur lineare Polymere relativ geringer Molmasse erhalten. Dagegen führte die Copolymerisation der von 2b abgeleiteten Metallkomplexe mit Styrol und Divinylbenzol bereits zu austauschaktiven Harzen[28]. Dieser Befund veranlaßte uns zu der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Synthese zweifach vinylisch substituierter Liganden des Typs 3.



3

R =

Wir versprachen uns hiermit nämlich eine erheblich "starrere" Fixierung der Metallkomplexe, da nunmehr jeder Ligand mit zwei raumerfüllenden Polymerketten verknüpft werden kann, wie dies in Abbildung 1 schematisch wiedergegeben ist.

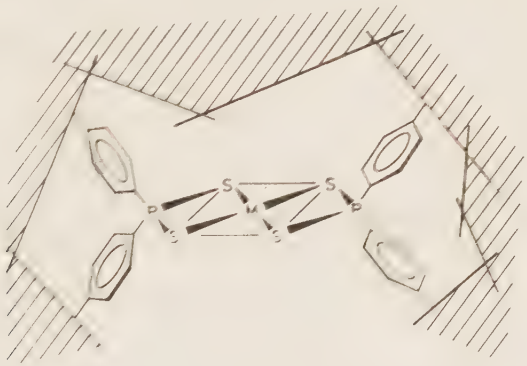
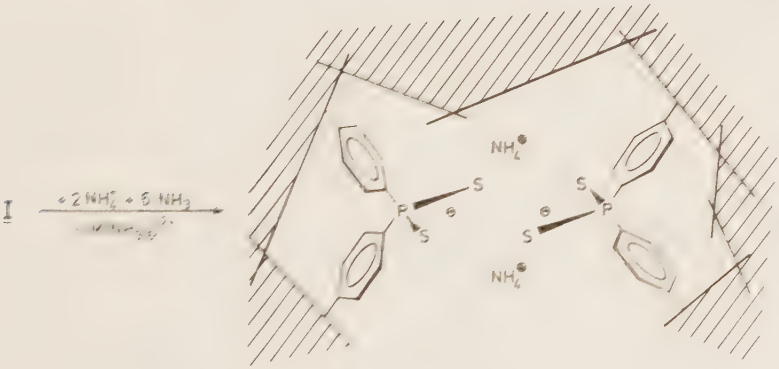


Abb. 1 I

Die Bildung des komplexierten Metallions unter Zurücklassung eines spezifischen Hohlraumes könnte dann gemäß Gleichung 2 erfolgen.



(Gl. 2)

Aus zahlreichen Arbeiten[29,30,30a] im eigenen Arbeitskreis ist bekannt, daß Co^{2+}-,Ni^{2+}- und Cr^{3+}-Ionen mit Dithiophosphinatoliganden ausschließlich tetraedrische, planare bzw. oktaedrische Komplexe bilden, deren Koordinationsgeometrien sich leicht aus elektronenspektroskopischen bzw. magnetischen Daten herleiten lassen.

Aus diesem Grunde haben wir bei unseren in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen Dithiophosphinatokomplexe als Modellsubstanzen gewählt. Es bot sich nämlich damit die Möglichkeit, den Erhalt der ursprünglichen Koordinationsgeometrie auch nach dem erfolgten Einbau des Komplexes in die Matrix mittels entsprechender Messungen zu sichern.

Im folgenden wird nunmehr über Synthese und Eigenschaften von vinylsubstituierten Liganden des Typs 3 sowie ihrer Co(II)-,Ni(II)- und Cr(III)-Komplexe berichtet. Sodann wird die Herstellung diese Komplexe enthaltender Austauscherharze beschrieben und abschließend deren Ionenaustauschverhalten geschildert.

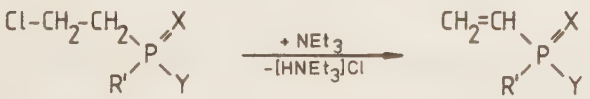
2. Synthese und Charakterisierung vinylisch substituierter Dithiophosphinsäuren, einiger ihrer Derivate und Metallkomplexe

Phosphinsäurederivate des Typs 4

4

R	R'	X	Y
CH_2=CH-	CH_2=CH-	O,S	OH, ONa
	C_2H_5-		O-Alkyl
	C_6H_5-		

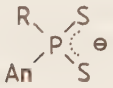
finden seit den ersten Veröffentlichungen durch E.L. GEFTER (1961)[31] und L. MAIER (1971)[32] reges Interesse als potentielle Comonomere zur Herstellung hitzebeständiger Kunststoffe aber auch in Hinblick auf die Entwicklung von Ionenaustauschmaterialien. Die Vinylsubstituenten werden hier fast ausschließlich durch Dehydrohalogenierung entsprechender β-Chlorethylderivate 5 erzeugt.



5 4

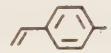
(Gl. 3)

Die im Arbeitskreis von W. KUCHEN synthetisierten Dithiophosphinatoliganden 2



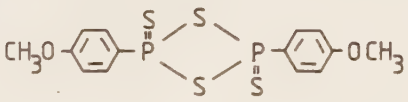
2

a) R = (27)

b) R =  (28)

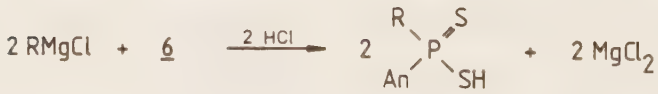
An =

werden durch nucleophile Spaltung des leicht zugänglichen 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3-dithiadiphosphetan-2,4-disulfids 6



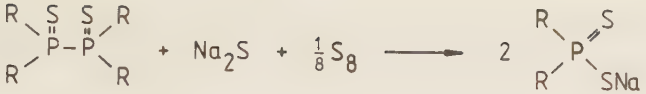
6

mittels geeigneter Grignard-Reagenzien gemäß Gleichung 4 erhalten.



(Gl. 4)

Ein probates Verfahren zur Synthese symmetrisch substituierter Dithiophosphinsäuren (R = R') ist die oxidative Spaltung entsprechender Tetraorganyldiphosphandisulfide 7 in einer Schmelze von $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ und Schwefel[33].



7 (Gl. 5)

Die hier verwendeten Tetraalkyldiphosphandisulfide entstehen in guten Ausbeuten in einer "anomalen" Grignard-Reaktion aus $PSCl_3$ und Alkylmagnesiumhalogeniden.

R = Alkyl (Gl. 6)

Allerdings scheitert die Übertragung auf unser Problem (R = Vinyl oder Vinylphenyl) an der Tatsache, daß nach Untersuchungen von H. NIEBERGALL und B. LANGENFELD[35] Vinylmagnesiumchlorid sowie aromatische Grignard-Verbindungen mit $PSCl_3$ in "normaler" Weise zu den trisubstituierten Phosphansulfiden 8 reagieren.

R = Vinyl, Aryl (Gl. 7)

Blockiert man jedoch eine Substitutionsstelle im $PSCl_3$ durch eine Diethylaminogruppe,

9 (Gl. 8)

so sollte die gezielte Einführung zweier Organylsubstituenten mittels Grignard-Reagenzien möglich sein,

10 (Gl. 9)

da die P-Cl-Bindung erheblich leichter angegriffen wird als die P-N-Bindung.

Das Säureamid 10 wäre sodann mittels HCl in das Säurechlorid zu überführen, aus welchem mit H_2S die Dithiophosphinsäure bzw. mit NaSH das Natriumsalz der Säure zu erhalten wäre.

Da bei unseren Umsetzungen gemäß Gleichung 9 ausschließlich polymere Produkte anfielen, entschieden wir uns für einen analogen Weg unter Verwendung der zumeist erheblich reaktiveren Phosphor(III)-Verbindungen. Diese sind bereits unter sehr milden Bedingungen zur Reaktion zu bringen, wodurch sich das Auftreten unerwünschter Folgereaktionen begrenzen läßt.

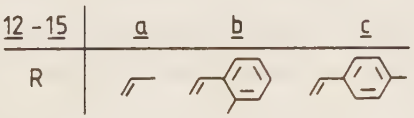
Über diese Synthese wird im folgenden berichtet.

2.1. Synthese von Dithiophosphinsäuren des Typs $R_2P(S)SH$ (R = Vinyl, 2-Vinylphenyl, 4-Vinylphenyl)

Die Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Dialkylaminodichlorphophanen 11 nach Gleichung 10 wurde 1958 von A.B. BURG und P.J. SLOTA[36] eingeführt und u.a. von K. ISSLEIB und W. SEIDEL[37] sowie L. MAIER[38] aufgegriffen und weiterentwickelt.

11 12 (Gl. 10)

In Hinblick auf die eingangs skizzierte Zielsetzung wählten wir Grignard-Verbindungen mit den folgenden Substituenten R



Das Diethylaminodivinylphosphan 12a wurde bereits 1977 von ISSLEIB[39] hergestellt. Die Verbindung läßt sich destillativ reinigen und ist unter Stickstoff mehrere Monate haltbar.

Bei den Versuchen, auf diese Weise die Verbindungen 12b und 12c herzustellen, erhielten wir bei der Aufarbeitung hingegen nur polymere Produkte. In den primär entstandenen Reaktionslösungen ließen sich 12b und 12c jedoch kernresonanzspektroskopisch nachweisen. Es wurde daher auf eine Isolierung der Substanzen in reiner Form verzichtet, um sie statt dessen in situ zu den weiteren Umsetzungen zu verwenden.

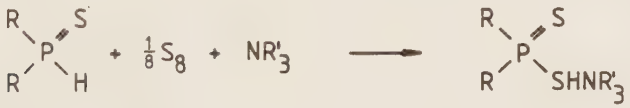
Die Spaltung der P-N-Bindung in Aminophosphanen mittels HCl verläuft nach BURG und SLOTA[36] bereits bei tiefen Temperaturen (-78°C) praktisch quantitativ:

12 13 (Gl. 11)

Die Aminophosphane 12a-c wurden daher mit definierten Mengen HCl (ein HCL-Überschuß führt zu drastischen Ausbeuteeinbußen) zu den Chlorphosphanen 13a-c umgesetzt. Auch hier bildeten sich wiederum polymere Produkte, als versucht wurde, die Verbindungen 13 in reiner Form zu isolieren. Zu diesem Befund kam ISSLEIB ebenfalls im Falle von 13a. Daher wurden auch die Verbindungen 13 in Lösung weiter verarbeitet und zwar gemäß Gleichung 12 mit H_2S zu den sekundären Phosphansulfiden 14a-c.

13 14 (Gl. 12)

Diese wurden sodann mit Schwefel in Gegenwart von Ammoniak bzw. Triethylamin zu den entsprechenden Dithiophosphinsäuren oxidiert und als Ammonium- bzw. Triethylammoniumsalze 15a-c isoliert.

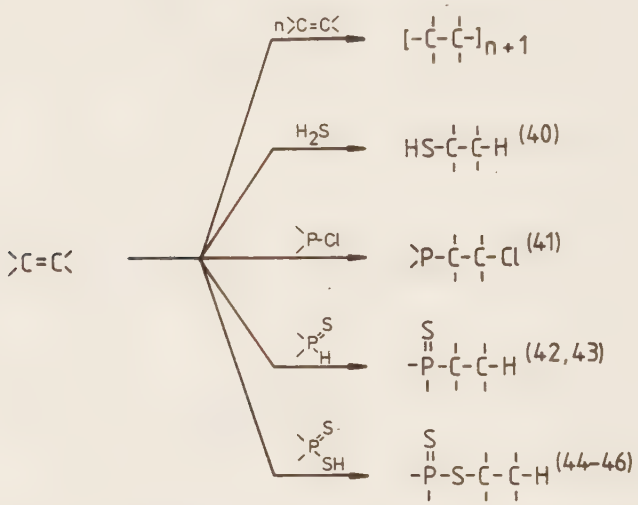


14 15 (Gl. 13)

15	a	b,c
R'	H	Ethyl

Die Überführung in die Salze erwies sich als notwendig, da die freien Säuren sehr stark zur Polymerisation neigen.

Der oben beschriebene Syntheseweg bietet Möglichkeiten für eine Vielzahl unerwünschter Nebenreaktionen. In erster Linie ist mit Additionsreaktionen der polaren Reaktanden an die vinylischen Doppelbindungen zu rechnen. Das folgende Schema zeigt eine Auswahl denkbarer Reaktionen:



Da derartige Additionen sowohl ionisch als auch radikalisch verlaufen können, sind sowohl Markownikoff als auch Anti-Markownikoff-Produkte zu erwarten.

Nichtsdestoweniger gelang es durch geeignete Reaktionsführung, die Gesamtausbeuten an 15 bei dieser vierstufigen Umsetzung von anfänglich < 10% auf ca. 40-60% zu verbessern.

Obwohl sich nach L. MAIER[43] bereits Aminophosphane 12 gemäß Gleichung 14 in die sek. Phosphansulfide überführen lassen,

12 14 (Gl. 14)

mußte im Falle der hier vorliegenden vinylsubstituierten Verbindungen der "Umweg" über die Chlorphosphane gemäß Gleichung 12 beschritten werden. Bei der direkten Umsetzung von 12a-c mit H_2S wurden nämlich unter den dazu notwendigen Bedingungen (Siedehitze, H_2S-Überschuß) nur unlösliche polymere Stoffe erhalten, während aus den Chlorphosphanen 13 bereits bei tiefen Temperaturen (<-20°C) die sek. Phosphansulfide 14 erhältlich waren. Die Ausbeute wurde jedoch durch die Nebenreaktion

13 14 16 (Gl.15)

erheblich vermindert.

In den Reaktionslösungen konnten die Diphosphansulfide 16 anhand ihrer charakteristischen AX-Spinsysteme $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Ihr Anteil betrug bis zu 35%. Die Kernresonanzdaten von 18a und 18c sind in Tab. 1 denen der entsprechenden Tetraphenylverbindung $Ph_2P\text{-}P(S)Ph_2$ gegenübergestellt.

Nr.	R	$\delta_{P(III)}$	$\delta_{P(V)}$	J_{P-P}(Hz)
16a		-28.4	34.9	204
16c		-15.4	42.2	248
		-14.1	44.1	249

Tab.1 : $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Daten der Verbindungen 16a und 16c in Reaktionslösungen, sowie zum Vergleich die des entsprechenden Phenylderivates[47].

Die in den Gleichungen 10-12 postulierten Zwischenstufen 12b,c, 13a-c und 14a-c wurden ^{31}P-kernresonanzspektroskopisch identifiziert (s. Tab. 2). Hierbei fällt die z.T. beachtliche Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen der entsprechenden Phenylderivate (Literaturdaten) insbesondere mit denen der Bis-4-vinylphenylverbindungen ins Auge.

	R	12	13	14 (J_{PH})	15
a		52.5	76.7	8.8 (466)	50.7
b		47.5	72.3	8.7 (474)	57.7
c		60.5	81.6	19.3 (470)	60.2
		60.8[48]	81.5[49]	19.6 (444)[43]	61.3[50]

Tab.2: δ_P-Werte von R_2PNEt_2 12, R_2PCl 13, $R_2P(S)H$ 14 und $R_2P(S)SHNR'_3$ 15 (R'=H,Et), sowie J_{PH}(Hz) von 14. Zum Vergleich sind die Werte der entsprechenden Phenylverbindungen mit aufgeführt.

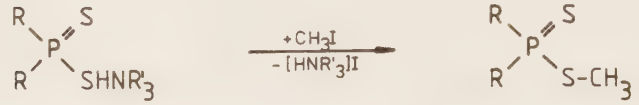
2.2 Salze 15 und Ester 17 $R_2P(S)SX$ (X = NH_4 bzw. $NHEt_3$, CH_3)

Wie bereits erwähnt neigen die freien Dithiophosphinsäuren offenbar sehr stark zur Polymerisation. Daher werden sie bei der Synthese direkt in das Ammoniumsalz 15a bzw. die Triethylammoniumsalze 15b und 15c übergeführt.

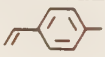
15a bildet farblose glänzende Blättchen. Es ist sehr gut löslich in Wasser und niederen Alkoholen, wenig löslich hingegen in Benzol, THF oder Chloroform. Die Substanz läßt sich gut aus siedendem Methacrylsäuremethylester (stabilisiert) umkristallisieren.

Die Triethylammoniumsalze 15b und 15c fallen beim Umkristallisieren aus siedendem Wasser/Ethanol 1:1 in Form stark verwachsener farbloser Nadeln an. Sie sind gut löslich in Chloroform und THF, dagegen nur mäßig löslich in Wasser oder Ethanol.

Erwärmt man die Salze 15a-c mit Methyliodid, so erhält man in guter Ausbeute die Methylester 17a-c.



15 17 (Gl. 16)

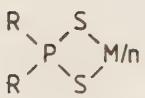
15, 17	a	b	c
R			
R'	H	Et	Et

17a ist eine leichtbewegliche, 17c eine viskose Flüssigkeit. Beide Ester zersetzen sich bei der Destillation. Daher werden sie chromatographisch an Kieselgel mit Methylenchlorid als Eluans gereinigt. Analog wurde der Ester 17b behandelt, der aus Ethanol in nadeligen Kristallen, Schmp. 73-74°C, erhalten werden kann.

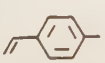
Während 17a und 17b mehrere Monate im geschlossenen Gefäß haltbar sind, polymerisiert der Ester 17c innerhalb von Tagen zu einem unlöslichen Harz.

2.3 Metallkomplexe 18 $[R_2PS_2]M/n$ (M/n = Ni/2, Co/2, Cr/3)

Gibt man zu wäßrigen oder alkoholischen Lösungen des Ammoniumsalzes 15a bzw. der Triethylammoniumsalze 15b und 15c wäßrige Metallsalzlösungen, so fallen die Chelatkomplexe 18a-i als charakteristisch gefärbte Pulver aus.



18

18 M/n \ R			
Ni/2	a	b	c
Co/2	d	e	f
Cr/3	g	h	i

Die Komplexe 18a-i sind gut löslich in Chloroform und Toluol, hingegen praktisch unlöslich in Ligroin oder niederen Alkoholen. Osmometrische Molmassebestimmungen zeigen, daß sie in Lösung durchweg monomer vorliegen.

Der grüne Kobalt(II)komplex 18d (R=Vinyl) geht in Lösung bei Luftzutritt spontan in den braunen Kobalt(III)-komplex über, so daß seine Molmasse nicht exakt bestimmt werden konnte. In abgeschwächter Form erweist sich auch der Kobalt(II)komplex 18e als luftempfindlich. Die leichte Oxidation des Co(II) zum Co(III) ist im Falle der entsprechenden Dithiophosphatokomplexe schon seit langem be-

kannt[51,52]. Für die Oxidation in protischen Lösungsmitteln, z.B. in Eisessig wurde folgende Gleichung formuliert[53]:

$$3\ [R_2PS_2]_2Co\ (\underline{18d,e}) + \tfrac{1}{2}\ O_2 \xrightarrow[-H_2O]{+2H^+} 2\ [R_2PS_2]_3Co + Co^{2+} \qquad \text{(Gl. 17)}$$

Die UV-Vis-Spektren im Bereich der d-d-Übergänge sowie die magnetischen Eigenschaften der Komplexe geben Aufschluß über die Koordinationsgeometrien der Verbindungen.

So beweist der Diamagnetismus der Nickelkomplexe 18a-c bereits das Vorliegen eines planar-quadratischen NiS_4-Chromophors, wie er in einigen anderen Bis(dithiophosphinato)nickel(II)komplexen auch durch Röntgenstrukturanalysen[54-56] nachgewiesen werden konnte. Die Elektronenspektren, die nach Lage und Intensität der Absorptionen (Tab. 3) mit den Spektren analoger Nickelkomplexe übereinstimmen[26-29], bestätigen ebenfalls die planare Koordinationsgeometrie.

Nr.	$\tilde{\nu}_1$	ε_1	$\tilde{\nu}_2$	ε_2
18a	13 500	(86)	17 680	(96)
18b	13 690	(110)	18 000	(123)
18c	13 550	(118)	17 730	(127)

Tab.3: Bandenlagen $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) und Extinktionskoeffizienten ε ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) in den UV-Vis-Spektren der Nickelkomplexe 18a-c.

Die dunkelgrünen Kobalt(II)komplexe 18d-f entsprechen mit ihrem effektiven magnetischen Moment von 4.4-4.5 B.M. (298 K) sowie ihren in Tab. 4 wiedergegebenen elektronenspektroskopischen Daten den Charakteristika zahlreicher tetraedrisch koordinierter Bis(dithiophosphinato)-kobalt(II)komplexe[30].

Zuordnung: $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$

Nr.	$\tilde{\nu}_1$	ε_1	$\tilde{\nu}_2$	ε_2	μ_{eff} (B.M.)
18d	7 850	(87)	14 860	(274)	4.47
18e	7 940	(109)	14 840	(234)	4.54
18f	7 900	(129)	14 850	(278)	4.42

Tab. 4a: Bandenlagen $\tilde{\nu}$ (cm-1) und Extinktionskoeffizienten ε ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) in den UV-Vis-Spektren der Kobalt(II)komplexe 18d-f, sowie die magnetischen Momente μ_{eff} (298 K).

Aus den Bandenmaxima wurden nach den von D.E. BILLING und A.E. UNDERHILL[57] gegebenen Gleichungen die Ligandenfeldparameter Δ ,B und β berechnet:

Nr.	Δ	B	β
18d	4 660	582	0.599
18e	4 720	574	0.591
18f	4 700	578	0.595

Tab.4b: Ligandenfeldparameter Δ (cm^{-1}) B (cm^{-1}) und β (B_o=971 cm^{-1}) der Kobalt(II)komplexe 18d-f.

Aus den von A. ROHRBECK[30a] bereits ausführlich diskutierten Gründen sind die Δ- und B-Werte der Kobalt(II)komplexe mit einer beträchtlichen Ungenauigkeit behaftet, sodaß ein Vergleich mit Literaturdaten anderer Liganden nur unter Vorbehalt möglich ist. Dennoch lassen die relativ niedrigen B-Werte auf einen erheblichen kovalenten Anteil der Co-S-Bindung schließen.

Die magnetischen Momente der Chrom(III)komplexe 18g-i entsprechen mit 3.9 B.M. (298 K) dem "spin-only"-Wert eines d^3-Ions in oktaedrischer Koordination. Die spektroskopischen Daten (s. Tab. 5) dieser Verbindungen stehen im Einklang mit den von W. KUCHEN und A. ROHRBECK[30] an einer Reihe von Dithiophosphinatochrom(III)komplexen ermittelten Werten.

Zuordnung:	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$		$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$		
Nr.	$\tilde{\nu}_1$	ε_1	$\tilde{\nu}_2$	ε_2	μ_{eff} (B.M.)
18g	13 650	(295)	18 100	(253)	3.87
18h	13 730	(318)	18 100	(289)	3.85
18i	13 600	(345)	18 000	(373)	3.91

Tab.5a: Bandenlagen $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) und Extinktionskoeffizienten ε($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) in den UV-Vis-Spektren der Chromkomplexe 18g-i, sowie die magnetischen Momente μ_{eff} (298 K).

Nr.	Δ	B	β
18g	13 650	422	0.460
18h	13 730	412	0.449
18i	13 600	417	0.454

Tab.5b: Ligandenfeldparameter Δ (cm^{-1}) B (cm^{-1}) und β (B_0= 918 cm^{-1}) der Chrom(III)komplexe 18g-i.

Die relativ kleinen β-Werte (zum Vergleich $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ β= 0.79) indizieren den bei Schwefelliganden in der Regel zu beobachtenden starken kovalenten Charakter der Cr-S-Bindung in Kombination mit einer erheblichen Elektronendelokalisa-

tion. Wie alle π-Donorliganden sind diese Dithiophosphinate mit ihren relativ niedrigen Δ-Werten am unteren Ende der spektrochemischen Reihe einzuordnen. Eine signifikante Abhängigkeit der Ligandenfeldparameter vom Substituenten R kann, wie auch schon von W. KUCHEN und A. ROHRBECK[30] festgestellt, nicht beobachtet werden.

2.4. Spektroskopische Untersuchungen an den Verbindungen 15, 17 und 18

1. NMR-Spektren

Von den im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisierten Dithiophosphinsäurederivaten zeigen die Salze 15a-c, die Ester 17a-c sowie die diamagnetischen Nickelkomplexe 18a-c in ihren $^{31}P\{^{1}H\}$-Spektren erwartungsgemäß jeweils ein Singulett (s. Tab. 6).

	R	15	17	18
a		50.7	54.9	72.3
b		57.7	62.7	82.7
c		60.2	64.4	79.9

Tab. 6: δ_P-Werte von $R_2P(S)SNHR'_3$ 15 (R'=H,Et), $R_2P(S)SCH_3$ 17 und $[R_2PS_2]_2Ni$ 18.

Für die Bestätigung der molekularen Strukturen sind die ^{1}H-NMR-Spektren von besonderem Interesse. In Abb. 2 wird exemplarisch das des Ammoniumdivinyldithiophosphinats 15a vorgestellt.

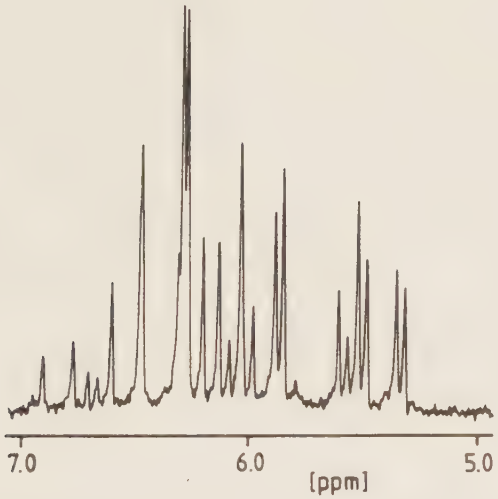
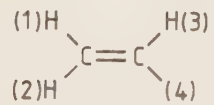


Abb. 2: ^{1}H-NMR-Spektrum des Ammoniumdivinyldithiophosphinats 15a im Bereich der Vinylprotonen (90 MHz).

In den für die Vinylprotonen



charakteristischen Spinsystemen werden zunächst drei H-H-Kopplungskonstanten beobachtet, nämlich die geminale $^{2}J_{1,2}$ (0.6-1.6 Hz) sowie die vicinalen Kopplungen $^{3}J_{1,3}$ (cis) (1o.8-12.0 Hz) und $^{3}J_{2,3}$ (trans) (17.1-17.8 Hz).

Im Falle der direkten Phosphorsubstitution in Position 4 treten mit $^{2}J_{3,4}$ (26.8-28.7 Hz), $^{3}J_{2,4}$ (26.6-28.0 Hz) und $^{3}J_{1,4}$ (49.5-51.4 Hz) drei zusätzliche P-H-Kopplungen in Erscheinung. In den 2-vinylphenylsubstituierten Verbindungen 15b und 19b werden zwischen Proton 3 und dem Phosphoratom schwache long-range-Kopplungen (0.8-1.0 Hz) aufgelöst. Die chemischen Verschiebungen liegen für H(1) bei 4.91-6.23 ppm, H(2) 5.20-6.39 ppm sowie für H(3) bei 6.36-7.72 ppm.

Diese Daten liegen innerhalb der charakteristischen Bereiche, die für eine Vielzahl substituierter Vinylverbindungen in der Literatur[58-60] aufgeführt sind.

2. Massenspektren

Die Salze 15a-c, die Ester 17a-c sowie die Divinyldithiophosphinatometallkomplexe 18a, 18d und 18g lassen sich sämtlich massenspektrometrisch nach der Elektronenstrahlionisationsmethode (EI) vermessen. Dagegen liefern die Komplexe der vinylphenylsubstituierten Liganden weder nach der EI-Methode noch durch Felddesorption (FD) meßbare Ionenströme. Es muß angenommen werden, daß diese Verbindungen unter den zur Messung erforderlichen Bedingungen bereits polymerisieren.

Wie bei anderen Ammoniumdithiophosphinaten[61] findet man auch im Falle der Verbindungen 15a-c das Masssenspektrum der jeweiligen freien Säure, gegebenenfalls überlagert von dem des Triethylamins.

Die untersuchten Verbindungen zeigen in weiten Bereichen ein einheitliches Zerfallsmuster. Neben den sehr intensiven Molekülpeaks werden Fragmentierungen beobachtet, die im wesentlichen durch die Abspaltung schwefelhaltiger Bruchstücke gekennzeichnet sind.

Über systematische Untersuchungen der massenspektrometrischen Zerfälle einer Reihe von Dithiophosphinsäuren, einschließlich der von 15a und 15c abgeleiteten Säuren, haben H. KECK und W. KUCHEN[61] kürzlich berichtet. Bei der Bis(4-vinylphenyl)dithiophosphinsäure werden die in Abb. 3 dargestellten Hauptfragmentierungen beobachtet.

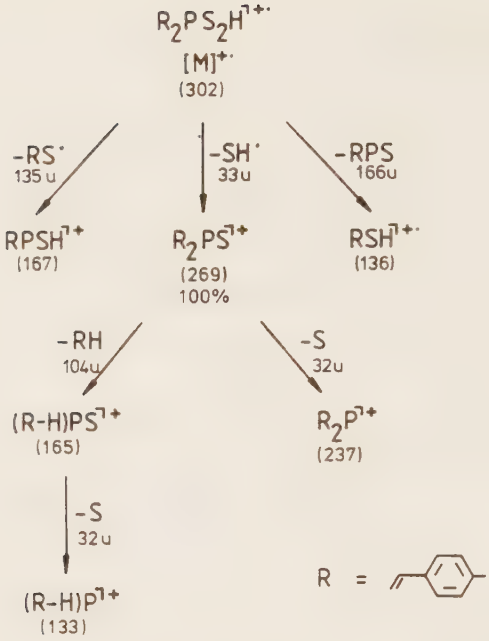


Abb.3: Fragmentierungsschema der Bis(4-vinylphenyl)dithiophosphinsäure im EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 200°C, PT: 110°C). Die angegebenen Zerfälle sind durch B/E-linked-scans, die Elementarzusammensetzungen der Fragmente durch Massenfeinbestimmungen gesichert.

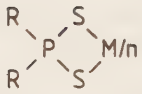
3. IR-Spektren

Die sehr bandenreichen IR-Spektren der Verbindungen 15, 17 und 18 sind im wesentlichen von den Absorptionen der Substituenten R geprägt und gleichen sich somit gruppenweise. Eine Auflistung findet sich im Anhang dieser Arbeit.

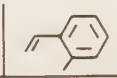
Was die charakteristischen Schwingungen anbetrifft, so wurde $\nu_{C=C}$ in allen Fällen in Übereinstimmung mit Literaturangaben[62] als schwache bis mittelstarke Bande bei 1620-1645 cm^{-1} gefunden. ν_{M-S} lag im Falle der Nickelkomplexe bei 335-340 cm^{-1}, bei den Kobaltkomplexen im Bereich von 300-325 cm^{-1}, während sie für die Chromkomplexe bei 295-310 cm^{-1} beobachtet wurde.

3. Das Polymerisationsverhalten der Verbindungen $R_2P(S)SCH_3$ 17 und $[R_2PS_2]M/n$ 18

Erste Versuche zur Copolymerisation der Metallkomplexe 18



18

18 M/n \ R			
Ni/2	a	b	c
Co/2	d	e	f
Cr/3	g	h	i

mit Styrol ließen bereits sehr bald ein deutlich unterschiedliches Polymerisationsverhalten dieser Verbindungen erkennen. Es stellte sich somit die Frage, welche der genannten Komplexe sich für die geplanten Untersuchungen wohl am besten eignen würden.

Da sich in der Literatur vereinzelte Hinweise über die Verwendung phosphororganischer Verbindungen als Inhibitoren oder Regler für die radikalische Vinylpolymerisation finden[63-66], mußte damit gerechnet werden, daß auch 18a-i die Radikalkettenreaktion ungünstig beeinflussen würden. In diesem Zusammenhang sei auch auf die inhibierende Wirkung schwefelhaltiger Verbindungen wie Mercaptane und Disulfide[67], aber auch Dithiobenzoate[68] und Dithiocarbaminate[69] sowie nicht zuletzt des molekularen Schwefels[70] verwiesen.

Eine Reihenuntersuchung über das Polymerisationsverhalten von Styrol und Methacrylsäuremethylester (MMA) in Gegenwart der Metallkomplexe 18a-i bzw. zu Vergleichszwecken in Anwesenheit der Methylester 17a-c sollte hier näheren Aufschluß liefern und wird im folgenden beschrieben:

In Duranglasampullen wurden jeweils 3-, 5- und 10 prozentige Lösungen der Komplexe und Ester in Styrol oder MMA mit der gleichen Gewichtsmenge Toluol verdünnt und mit 0.8 % 2,2'-Azoisobuttersäuredinitril (AIBN) als Initiator versetzt. Nach Entfernung des Luftsauerstoffs durch mehrmaliges Einfrieren der Lösungen mit flüssigem Stickstoff und anschließendem Auftauen wurden die Ampullen im Vakuum abgeschmolzen und vier Tage bei 80°C belassen. Anschließend wurde der Ampulleninhalt wenn möglich in Chloroform gelöst und in Methanol eingegossen, wobei sich das entstandene Polymerisat zumeist als flockiges Produkt abschied. Falls dies jedoch nicht der Fall war, wurde das Lösungsmittel durch Einengen entfernt und der Rückstand, wie dies auch mit den Fällungen geschah, während 24 h im Vak. bei 50°C getrocknet. In allen Fällen war nach dieser Zeit Gewichtskonstanz erreicht worden.

Die erhaltenen Auswaagen an fällbarer bzw. nicht flüchtiger Substanz bezogen auf die eingesetzte Monomermenge wurde als "Polymerausbeute" definiert. Mittels Gelpermeationschromatographie wurde sodann in den löslichen Produkten die Molmasseverteilung bestimmt.

Unter den gleichen Bedingungen wurden weitere Polymerisationen durchgeführt, und zwar nunmehr unter Zusatz von Metallkomplexen bzw. des Methylesters der Bis(4-methoxyphenyl)dithiophosphinsäure $An_2P(S)SH$, da diese Verbindungen keine polymerisierbaren Gruppen enthalten und somit nicht als potentielle Comonomere in die Polymerisationsreaktion eingreifen können.

Desweiteren sollte die Polymerisation von Styrol bzw. MMA ohne Zusatz phosphororganischer Verbindungen die für die vergleichende Betrachtung der erhaltenen Resultate benötigten Bezugsgrößen liefern (Blindprobe).

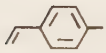
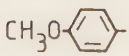
Die hierbei erhaltenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1.) Zusätze von Dithiophosphinatometallkomplexen und Dithiophosphinsäureestern beeinflussen die radikalische Polymerisation sowohl von Styrol als auch von MMA übereinstimmend im Sinne einer Ausbeuteverminderung und Molmasseerniedrigung.

2.) Der inhibierende Effekt nimmt mit der Menge der zugesetzten Metallkomplexe bzw. der entsprechenden Ester zu, wobei erstere deutlich wirksamer sind. Eine signifikante Abhängigkeit der Polymerisation von der Art des Metalls konnte nicht beobachtet werden.

3.) Auffällig ist der starke Einfluß der Organosubstituenten am Phosphor. Während z.B. die 4-vinylphenylsubstituierten Metallkomplexe und auch der entsprechende Ester unlösliche, d.h. vernetzte Polymere mit praktisch quantitativer Ausbeute ergeben, inhibieren im Falle der Divinyldithiophosphinsäurederivate die Metallkomplexe die radikalische Polymerisation nahezu vollständig, während der entsprechende Methylester lösliche Polymere ergibt.

Einige repräsentative Ergebnisse dieser Reihenuntersuchung sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Hieraus kann entnommen werden, daß die erzielten mittleren Molmassen sich unter dem Einfluß der Methylester nur unwesentlich von denen der Blindprobe ($\overline{M}$ = 37 100 - 41 000) unterscheiden und die Polymerausbeuten erst bei einem Anteil von 10 % merklich abnehmen. Dagegen läßt die Anwesenheit der Metallkomplexe in der Monomermischung die oben beschriebene inhibierende Wirkung deutlich erkennen (Ausnahme: Metallkomplexe der Bis(4-vinylphenyl)dithiophosphinsäure).

$R_2P(S)SX$		X = Ni/2		X = CH_3	
R	Konzentr.	% Ausb.	$\bar{M}$	% Ausb.	$\bar{M}$
	3 %	20	3 000	68	33 000
	5 %	15	1 000	73	36 000
	10 %	12	400	41	31 700
	3 %	89	19 000	81	- -
	5 %	25	5 500	86	- -
	10 %	17	600	64	- -
	3 %	96	- -	90	- -
	5 %	99	- -	98	- -
	10 %	99	- -	95	- -
	3 %	89	32 000	66	32 000
	5 %	57	38 500	70	34 000
	10 %	24	13 300	40	34 300

Tab. 7: Polymerausbeuten und Mittelmolmassen aus den Lösungspolymerisationen von Styrol in Gegenwart der Verbindungen $R_2P(S)SX$ (X = Ni/2, CH_3) im Konzentrationsbereich von 3 - 10 %.
(- -) = unlösliches Polymer
Blindprobe: $\bar{M}$ = 37 100 - 41 000, Ausb. 74 - 77 %

Was die Reglerfunktion der eingesetzten phosphororganischen Verbindungen betrifft, die auf Kettenabbruch und / oder Übertragungsreaktionen zurückzuführen ist, so läßt sich aufgrund unserer Polymerisationsversuche folgender Einfluß der Konstitution erkennen:

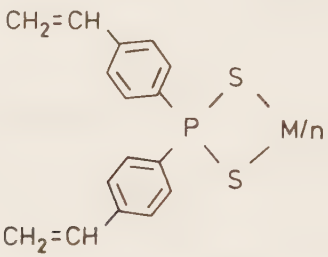
1.) Bei Organophosphorverbindungen, die keine Vinylgruppen enthalten wird die Reglerfunktion wahrscheinlich durch die P-S- und wesentlich stärker durch die P-S-M-Gruppierungen bewirkt.

2.) Dieser Effekt tritt bei einigen der vinylsubstituierten Organophosphorverbindungen verstärkt auf, nämlich bei den Metallkomplexen der Divinyldithiophosphinsäure und der Bis(2-vinylphenyl)dithiophosphinsäure.

3.) Vernetzte Polymere erhält man in hoher Ausbeute bei Zusatz von Derivaten der Bis(4-vinylphenyl)dithiophosphinsäure bzw. dem Bis(2-vinylphenyl)dithiophosphinsäuremethylester. Offenbar vermögen also diese Substanzen als Comonomere an der Polymerisation teilzunehmen.

Zu der von uns gewünschten Herstellung metallkomplexmodifizierter Polymere kamen daher nur die Komplexe der Bis(4-vinylphenyl)dithiophosphinsäure in Frage.

Aufgrund dieser Vorauswahl wurden die im nachstehenden Kapitel beschriebenen Versuche daher ausschließlich mit den Bis(4-vinylphenyl)dithiophosphinaten 18c, 18f und 18i durchgeführt.



18

18	c	f	i
M/n	Ni/2	Co/2	Cr/3

4. Vernetzende Copolymerisation in wäßriger Suspension

Für die angestrebte Untersuchung von Ionenaustauschprozessen auf der Basis polymerfixierter Metallkomplexe galt es zunächst, Harze zu synthetisieren, die

1.) ein möglichst starres Polymergerüst aufweisen, das eine quellungsbedingte Deformation der Koordinationsgeometrien verhindert und

2.) eine hohe Porosität besitzen, damit der Zugang zu möglichst vielen austauschaktiven Zentren im Innern der Harzpartikel gewährleistet ist.

Die heute in der Ionenaustauschertechnologie in zunehmendem Maße eingesetzten makroporösen Polymere bieten die besten Voraussetzungen, diese Kriterien zu erfüllen. Die Bedingungen zu ihrer Entstehung werden im Kapitel 4.1 kurz erläutert.

Für die praktische Durchführung bietet sich in diesem Falle die Technik der Suspensionspolymerisation an. Diese hat gegenüber der Polymerisation im Block (Ampulle) den Vorteil, daß die Harzpartikel direkt in der von der Anwendungsseite gewünschten Perlform erhalten werden, und somit die mit dem Mahlen und Sieben aufgrund elektrostatischer

Aufladung verbundenen Probleme entfallen. Über die Grundlagen der Suspensionspolymerisation wird im Kapitel 4.2 berichtet.

4.1 Makroporöse Polymere

Bei der Copolymerisation von Vinyl- und Divinylmonomeren (meist Styrol/Divinylbenzol) in Gegenwart eines polymerisationsinerten Verdünnungsmittels entstehen in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen Polymere mit homogenem, quellungsporösem oder permanent porösem Netzwerk. Die Bildung permanent poröser Netzwerke wird in bestimmten Grenzen[71] durch einen zunehmenden Gehalt des Reaktionsgemisches an Divinylmonomer (Vernetzer) sowie durch steigende Mengen an Verdünnungsmittel (Inertstoff) begünstigt. Quellungsporöse Netzwerke unterscheiden sich von permanent porösen dadurch, daß ihre Poren beim Entquellen kollabieren. Ein permanentes in sich verbundenes Porensystem gewährleistet den eingangs geforderten leichten Stofftransport in das Innere der Harzpartikel und läßt sich sehr leicht anhand der hohen inneren Oberfläche der getrockneten Polymere nachweisen. Definitionsgemäß bezeichnet man Harze mit einer spezifischen Oberfläche (O_{sp}) von mehr als 10 m^2/g als makroporös, für chromatographische Zwecke werden allerdings Oberflächen-

werte von 100-500 m^2/g angestrebt.

Die ersten grundlegenden Arbeiten zum Thema "Solvent-modified Polymer Networks" gehen auf J.R. MILLAR et. al.[72] zurück. Die später von W. FUNKE[73] und J. SEIDL et. al.[74] veröffentlichten Übersichtsartikel waren für die Einarbeitung in dieses Gebiet sehr hilfreich.

4.2 Suspensionspolymerisation

Für die Herstellung von Ionenaustauscherharzen hat sich eine Polymerisationstechnik etabliert, durch die das Polymerisat direkt in einer gebrauchsfertigen Form und Größenverteilung anfällt. Bei dem als Suspensions- oder Perlpolymerisation bezeichneten Verfahren wird das Monomer in einem mit dem Monomeren nicht mischbaren Suspensionsmedium durch Rühren zu Tröpfchen emulgiert und unter Zusatz eines im Monomeren löslichen Initiators polymerisiert. Durch Zugabe geeigneter Dispergatoren kann man ein Verschmelzen der Monomertröpfchen unterbinden (turbulenzstabilisierte Emulsion), bis der Polymerisationsumsatz so weit fortgeschritten ist, daß für das entstandene Polymere die Gefahr der Koaleszenz nicht mehr besteht (Identitätspunkt).

Die erzielbaren Teilchengrößen können im Bereich von 0.01 bis 5 mm Durchmesser durch folgende Parameter gesteuert werden[75-78]:

1.) geometrische Faktoren: Rührerform und -durchmesser im Verhältnis zu den Reaktorabmessungen, gegebenenfalls stromstörende Einbauten.

2.) Betriebsgrößen: Rührerdrehzahl, Phasenverhältnis, Füllhöhe, Temperatur.

3.) Stoffdaten: Viskositäten und Dichten der Monomerphase und der Wasserphase, Grenzflächenspannung und damit Art und Menge des Dispergators.

Als Dispergatoren dienen entweder im Suspensionsmedium lösliche Makromoleküle (sog. Schutzkolloide) wie teilverseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol oder Methylcellulose oder unlösliche anorganische Pulver (sog. Pickering-Emulgatoren) wie feinverteiltes Bariumsulfat, Talkum oder Aluminiumhydroxid.

Generell läßt sich sagen, daß mit zunehmender Dispergatorkonzentration ebenso wie mit zunehmender Rührergeschwindigkeit die Teilchendurchmesser abnehmen. Allerdings führen höhere Schutzkolloidkonzentrationen zu Ausbeuteverlusten in Form eines erheblich feinteiligeren Emulsionspolymerisates[77]. Die zur Suspensionspolymerisation stets in Konkurrenz stehende Emulsionspolymerisation kann darüber

hinaus zu undurchlässigen Ablagerungen auf der Partikeloberfläche führen, was ein Verstopfen der Poren zur Folge hat.

4.3 Herstellung und Charakterisierung der Austauscherharze

Nach Festlegung dieser Randbedingungen wurden zur Herstellung metallkomplexmodifizierter Harze Polymerisationen unter Verwendung der folgenden Komponenten durchgeführt:

1. Ethylenglykoldimethacrylat
   a) in reiner Form
   b) im Gemisch mit Styrol (30 %)
2. Metallkomplex 18c, 18f und 18i, jeweils 3 % der Monomermischung
3. 2,2'-Azoisobuttersäuredinitril als Initiator
4. Toluol als inertes Lösungsmittel (50 %)

Das in Vorversuchen als Vernetzer eingesetzte Divinylbenzol erwies sich als nachteilig, da die daraus resultierenden Harze extrem hydrophob waren und somit schlechter von Wassser benetzt wurden als dies bei der Verwendung von Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) der Fall war.

Als Initiator wurde 2,2'-Azoisobuttersäuredinitril verwendet, da peroxidische Initiatoren (z.B. Benzoylperoxid), wie sich zeigte, die Metallkomplexe zerstören.

Zur Erhöhung der Ausgangsviskosität (und somit Verminderung von Emulsionspolymerisat) wurden die Monomerphasen 20 Minuten bei 65°C vorpolymerisiert, um sodann in die Wasserphase überführt zu werden.

Als Dispergator in der Wasserphase wurde teilveresterter Polyvinylalkohol verwendet. Das Volumenverhältnis zwischen Wasser- und Monomerphase lag bei ca. 4:1. Beide Phasen wurden vor der Polymerisation von Luftsauerstoff befreit und die Polymerisation in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die Polymerisate fielen unter den genannten Bedingungen als nahezu kugelförmige Partikel (s. Abb. 4) mit 0.2 bis 0.5 mm Durchmesser in praktisch quantitativer Ausbeute an. Sie wurden intensiv mit Wasser und Ethanol gewaschen und sodann im Vakuum getrocknet.

Im einzelnen wurden auf diese Weise die in Tabelle 8 aufgeführten Polymere hergestellt. Die eingesetzten phosphororganischen Verbindungen werden im folgenden als "Comonomer" bezeichnet.

Harz	Comonomer	Matrixmonomere	
I	3 % $[R_2PS_2]_2Ni$	30 % Styrol	67 % EGDMA
II	3 % $[R_2PS_2]_2Ni$		97 % EGDMA
III	3 % $[R_2PS_2]_2CO$	30 % Styrol	67 % EGDMA
IV	3 % $[R_2PS_2]_2CO$		97 % EGDMA
V	3 % $[R_2PS_2]_3Cr$	30 % Styrol	67 % EGDMA
VI	3 % $R_2P(S)SHNEt_3$	30 % Styrol	67 % EGDMA

Tab. 8: Zusammensetzung der Harze I-VI. EGDMA = Ethylenglykoldimethacrylat, R = 4-Vinylphenyl

Harz VI, bei dem anstelle der Metallkomplexe das Triethylammoniumsalz 15c als Comonomer diente, wurde als Vergleichssubstanz für die Ionenaustauschexperimente hergestellt, da in diesem Polymer die chelatbildenden Gruppen nicht, wie dies in den Harzen I-V der Fall sein sollte, in einer bestimmten räumlichen Anordnung zueinander stehen.

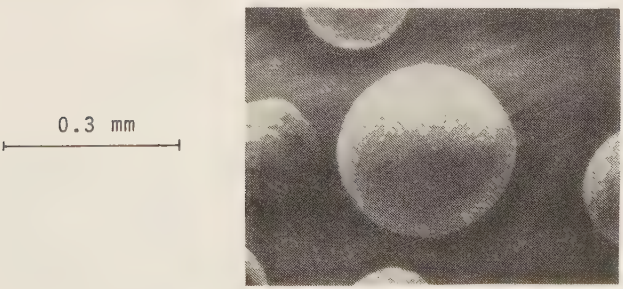


Abb. 4: REM-Aufnahme der durch Suspensionspolymerisation hergestellten Harzpartikel (hier Harz III)

Charakterisierung der Harze

Hierbei standen folgende Fragen im Vordergrund:

1.) Sind die Metallkomplexe im Sinne einer Co-Polymerisation chemisch in der Polymermatrix gebunden?

2.) Inwieweit sind die Zentralionen durch Austauschreaktionen eluierbar?

3.) Bleibt die ursprüngliche Koordinationsgeometrie der Komplexe nach erfolgter Polymerisation erhalten?

4.) Erfüllen die Harze die Kriterien der Makroporosität?

Zur Klärung der ersten beiden Fragen dienten Austauschexperimente, die ausführlich in Kapitel 5 beschrieben sind, so daß nachfolgend zunächst nur auf die Punkte 3 und 4 eingegangen werden soll.

Was die Frage nach der Koordinationsgeometrie der Komplexe im Harz anbetrifft, so zeigte es sich, daß die Harze die Eigenfärbung der Metallkomplexe besitzen. Dementsprechend sind die Ni-Komplex-Copolymerisate I und II olivgrün, die Co-Komplex-Copolymerisate III und IV hellgrün und das Cr-Komplex-Copolymerisat V blau gefärbt. Die in Remission gemessenen Elektronenanregungsspektren im Bereich der d-d-Übergänge erwiesen sich nach Lage der Absorptionsmaxima als

praktisch identisch mit denen der monomeren Komplexe (s. Tab 9).

Harz:	I,II	III,IV	V
$\tilde{\nu}_1$ in Reflexion	13 530	7 890	13 330
$\tilde{\nu}_1$ in Lösung	13 550	7 900	13 600
$\tilde{\nu}_2$ in Reflexion	17 390	14 950	17 680
$\tilde{\nu}_2$ in Lösung	17 730	14 850	18 000

Tab. 9: Bandenlagen in den UV-Vis-Spektren im Bereich der d-d-Übergänge. Die Harze I-V wurden in Reflexion vermessen, zum Vergleich sind die Daten aus den Lösungsspektren der diesen Polymeren zugrunde liegenden Komplexe mit aufgeführt.

Dieser Befund läßt den Schluß zu, daß auch im Harz planare NiS_4-, tetraedrische CoS_4- und oktaedrische CrS_6-Chromophore vorhanden sind.

Der Versuch, darüber hinaus Hinweise über den Erhalt der Koordinationsgeometrien im Harz auch aus dem magnetischen Verhalten dieser Polymerisate zu erhalten, ergab ein weniger eindeutiges Ergebnis, da das magnetische Verhalten im wesentlichen durch den Diamagnetismus der Matrix bestimmt wird. Durch Einbau paramagnetischer CoS_4- bzw. CrS_6-Chromophore sollte dieser erniedrigt werden, während der

diamagnetische NiS_4-Chromophor keinen nennenswerten Einfluß haben sollte. Ein solcher Effekt wurde von uns zwar festgestellt, jedoch war er so gering, daß er hier allenfalls als eine qualitative Bestätigung des oben beschriebenen spektroskopischen Befundes angesehen werden kann.

Bezüglich der in Punkt 4 angesprochenen Frage nach der Makroporosität der Harze standen uns zur Beurteilung der polymeren Netzwerke die Bestimmung der spezifischen Oberfläche (O_{sp}) nach HAUL und DÜMBGEN[79] (es handelt sich hier um eine Variante des BET-Verfahrens) sowie die Bestimmung der Volumenquellung nach HEITZ und PLATT[80] zur Verfügung.

Wie bereits in Kapitel 4.1 erwähnt, zeichnen sich permanent poröse Netzwerke durch eine hohe spezifische Oberfläche im entquollenen Zustand aus. Es zeigte sich, daß die auf obige Weise hergestellten Harze Oberflächenwerte von 200-300 m^2/g (67 % Vernetzer) bzw. 500 m^2/g (97 % Vernetzer besaßen (Tab. 10). Sie können somit als makroporös angesehen werden. Im Einklang damit stehen die relativ kleinen Werte für die Volumenquellung (Tab. 10), bei der es sich um das Verhältnis von spezifischem Gelbettvolumen (gequollener Zustand) zu spezifischem Schüttvolumen (trokkener Zustand) handelt.

Harz	Volumenquellung in Toluol	Volumenquellung in Methanol	O_{sp} (m^2/g)
I	1.73	1.70	215
II	1.24	1.15	483
III	1.51	1.49	258
IV	1.09	1.16	499
V	1.49	1.49	294
VI	1.89	1.78	226

Tab. 10: Volumenquellung und spezifische Oberflächen der Harze I-VI.

5. Untersuchungen zum Ionenaustauschverhalten der makroporösen Harze

Nachdem also feststand, daß sich die Metallkomplexe 18c, 18f und 18i unter Erhalt ihrer ursprünglichen Koordinationsgeometrien in Polymere einbauen lassen, und die so erhaltenen Harze die gewünschte Makroporosität besaßen, galt es nunmehr im Sinne der in Kapitel 4.3 aufgeworfenen Fragen noch zu klären, ob

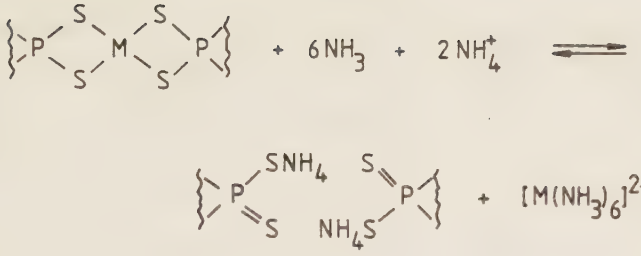
1.) die Komplexe vollständig oder nur partiell durch chemische Bindungen mit der Matrix verknüpft sind und

2.) sich an diesen Harzen Ionenaustauschprozesse durchführen lassen.

Die zur Beantwortung dieser Fragen erforderlichen Ionenaustauschexperimente werden im folgenden beschrieben.

In diesem Zusammenhang sei eine grundsätzliche Überlegung vorangestellt:

Bei der Elution der Schwermetallionen mit beispielsweise einer ammoniakalischen Ammoniumchloridlösung ist eine Umligandierung der Ionen gemäß Gl. 18 zu erwarten.



(Gl. 18)

Hierdurch gelangen die Amminkomplexe in die mobile Phase, während die Chelatliganden als Ammoniumsalze auf dem Trägermaterial verbleiben. Dies gilt jedoch nur für die Chelatliganden, welche durch den Polymerisationsprozeß mit dem Polymernetzwerk verbunden sind. Anderenfalls werden sie aufgrund der guten Wasserlöslichkeit der Ammoniumdithiophosphinate ebenfalls eluiert, was ein "Ausbluten" der Harze zur Folge hat. In diesem Falle sollte sich eine Verminderung der Austauschkapazität des Harzes nach mehrmaliger Durchführung der Eluierungs- und Beladungsprozesse bemerkbar machen. Darüber hinaus muß dann im Eluat Dithiophosphinat nachzuweisen sein. Dies ließe sich leicht durch Ansäuern des Eluats bewerkstelligen, da im sauren Milieu eventuell eluierte Ammoniumdithiophosphinate die ebenfalls im Eluat vorhandenen Schwermetallionen in Umkehr von Gleichung 18 wieder komplexieren müßten. Durch Extraktion mit Chloroform wären diese Metallkomplexe sodann zu isolieren und anschließend zu identifizieren.

Entsprechend dieser Überlegungen wurden die Harze I-V zur Elution in Chromatographiesäulen mit 1 molaren NH_3/NH_4Cl-Lösungen behandelt. Hierbei zeigte es sich, daß bei den Kobalt- und Nickelkomplex-Copolymerisaten I-IV 50-70 % der im Harz enthaltenen Metallionen eluierbar waren (s. Tab. 11). Das Chromkomplex-Copolymerisat V hingegen ließ keinerlei Ionenaustauschreaktion erkennen und kam damit für weitere Untersuchungen nicht mehr in Betracht.

Harz	Comonomer	Metallgehalt (µmol/g)	Austauschkapazität (µmol/g)
I	$[R_2PS_2]_2Ni$ (67)	35.8	24.6
II	$[R_2PS_2]_2Ni$ (97)	36.3	20.9
III	$[R_2PS_2]_2Co$ (67)	31.4	21.2
IV	$[R_2PS_2]_2Co$ (97)	29.7	16.3

Tab. 11: Metallgehalte und Austauschkapazitäten der Harze I-IV. In Klammern: Prozent. Anteil an Vernetzer EGDMA

Beim Austausch der Schwermetall- gegen Ammoniumionen verlieren die Harze ihre Eigenfärbung. Erreicht die Elutionsmittelfront das Säulenende, so treten intensiv gefärbte Kobalt- bzw. Nickelhexamminkomplexlösungen aus der Säule aus.

Im neutralen oder acetatgepufferten Medium nehmen die in ihrer Ammoniumform befindlichen Harze I-IV die bei der Elution freigesetzten Metalläquivalente wieder auf, wobei sich auch wieder ihre ursprüngliche Färbung einstellt. Auch bei mehrmaliger Wiederholung des Elutions-/Beladungszyklus konnte keine signifikante Veränderung der Austauschkapazitäten dieser Harze beobachtet werden. Ebenso ließ sich in den Eluaten kein freigesetztes Dithiophosphinat nachweisen. Es kann daher angenommen werden, daß die eingesetzten Komplexe mit den Matrixmonomeren copolymerisierbar sind und damit integraler Bestandteil der polymeren Netzwerke wurden.

Belädt man die Harze nach jeder Elution mit einer anderen Ionensorte (Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}), so kann bezüglich der Austauschkapazitäten keine Differenzierung zwischen diesen Ionen festgestellt werden. Bringt man dagegen die Harze mit gemischten Salzlösungen ins Gleichgewicht, so ist je nach Harztyp eine relative Anreicherung einer Ionenart auf dem Polymer zu verzeichnen. Speziell konzentrierten wir uns bei diesen Äquilibrierungsexperimenten nach dem batch-Verfahren auf die Untersuchung der simultanen Kobalt- und Nickelaufnahme durch die diesen Ionen zugrunde liegenden Polymere.

Dazu wurden die in acetatgepuffertem Methanol/Wasser (1:1) gequollenen Harze (NH_4-Form) mit gleichkonzentrierten $CoCl_2/NiCl_2$-Lösungen (jeweils $4 \cdot 10^{-3}$ molar) verrührt. Aus der in zeitlichen Abständen photometrisch bestimmten Konzentrationsabnahme der überstehenden Lösungen konnten die

pro Gramm Polymer aufgenommenen Kobalt- bzw. Nickelmengen ermittelt werden (s. Tab. 12 und Abb. 5). Die Grenzwerte stimmten mit den durch anschließende Elution zugänglichen spezifischen Austauschkapazitäten überein, ihre Summe lag etwa 10 % unter den jeweiligen Gesamtkapazitäten, die aus den oben beschriebenen Säulenexperimenten erhalten wurden.

Harz	Comonomer	Ionenaufnahme (µmol Ni/g)	(µmol Co/g)
I	$[R_2PS_2]_2Ni$	12.3	9.7
II	$[R_2PS_2]_2Ni$	11.3	8.0
III	$[R_2PS_2]_2Co$	5.9	12.5
IV	$[R_2PS_2]_2Co$	4.4	10.7
VI	$R_2P(S)SHNEt_3$	5.0	6.6

Tab 12: Nickel- bzw. Kobaltaufnahme durch die Harze I-IV und zum Vergleich Harz VI im batch-Verfahren.

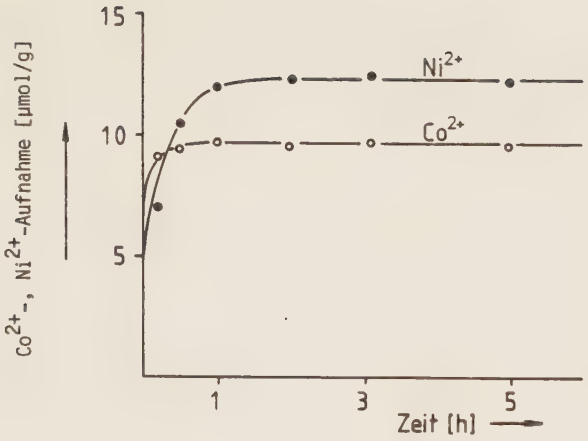


Abb. 5a: Zeitlicher Verlauf der simultanen Co^{2+}-, Ni^{2+}-Aufnahme durch das Harz I im batch-Verfahren. Comonomer: $[R_2PS_2]_2Ni$

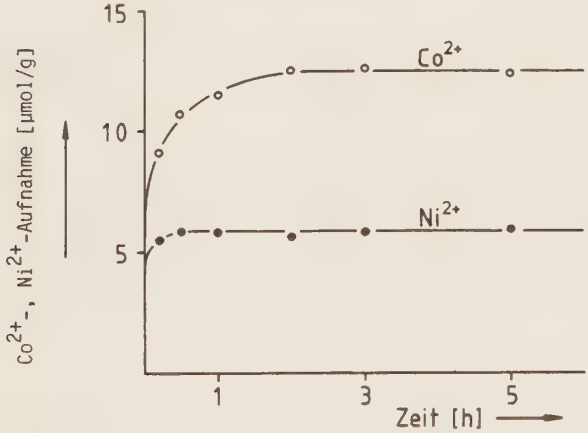


Abb. 5b: Zeitlicher Verlauf der simultanen Co^{2+}-, Ni^{2+}-Aufnahme durch das Harz III im batch-Verfahren. Comonomer: $[R_2PS_2]_2Co$

Unter der Voraussetzung, daß sich zwischen den beiden um den polymeren Liganden (P) konkurrierenden Ionen $(Ni^{2+})_{aq}$, $(Co^{2+})_{aq}$ ein Gleichgewicht gemäß Gleichung 19 einstellt,

$$(P)\text{-}Ni \quad + \quad (Co^{2+})_{aq} \rightleftharpoons (P)\text{-}Co \quad + \quad (Ni^{2+})_{aq} \qquad \text{(Gl. 19)}$$

kann man den zur Charakterisierung von Ionenaustauschern gebräuchlichen[82] Trennfaktor α als Quotienten aus den beiden Verteilungskoeffizienten k einführen.

$$k_{M1} = \frac{[M_1]_P}{[M_1]_F} \quad ; \quad k_{M2} = \frac{[M_2]_P}{[M_2]_F}$$

$$\alpha = \frac{k_{M1}}{k_{M2}} = \frac{[M_1]_P\,[M_2]_F}{[M_2]_P\,[M_1]_F}$$

Hierbei sind mit dem Klammersymbol die Ionenkonzentrationen in den durch die Indizes P und F gekennzeichneten Phasen Polymer und Flüssigkeit angezeigt ($M_1, M_2 = Co^{2+}, Ni^{2+}$). α kann somit als Maß für die Selektivität der untersuchten Harze angesehen werden.

In der obigen Gleichung erkennt man, daß es sich bei dem Trennfaktor α gleichzeitig um das Produkt aus den relativen Anreicherungen der zu trennenden Spezies in den beiden Phasen handelt. Da im batch-Verfahren mit der Anreicherung einer Ionensorte auf dem Polymer stets eine

Anreicherung der anderen Ionensorte in der flüssigen Phase verbunden ist, liegen die α-Werte in der Regel wesentlich höher als die Werte für die relative Ionenanreicherung in der Polymerphase (s. Tab. 13). Ändern sich beim batch-Versuch die Konzentrationen in der flüssigen Phase nicht (oder nicht wesentlich), weil die Ausgangskonzentrationen sehr hoch im Vergleich zur Aufnahmekapazität gewählt wurden, so ergibt sich der Term für die Konzentrationen in der Flüssigkeit zu 1 und α entspricht der relativen Anreicherung auf dem Polymer.

Harz	Comonomer	Anreicherung	α
I	$[R_2PS_2]_2Ni$	1.27 (Ni)	1.95
II	$[R_2PS_2]_2Ni$	1.41 (Ni)	1.88
III	$[R_2PS_2]_2Co$	2.12 (Co)	3.36
IV	$[R_2PS_2]_2Co$	2.42 (Co)	3.41
VI	$R_2P(S)SHNEt_3$	1.32 (CO)	1.42

Tab 13 : Relative Ionenanreicherung auf den Harzen I-IV und VI sowie deren Trennfaktoren α. In Klammern ist die jeweils angereicherte Ionenart angegeben.

Bei der Diskussion der Trennfaktoren ist zu berücksichtigen, daß auch das aus dem Triethylammoniumsalz 15c abgeleitete Polymer VI eine schwache Kobaltanreicherung bewirkt. Da in diesem Harz die Chelatbildner statistisch

verteilt sind und somit keine bevorzugte räumliche Orientierung vorliegt, kann angenommen werden, daß die Bildung der Dithiophosphinatokobaltkomplexe generell gegenüber der der entsprechenden Nickelverbindungen bevorzugt ist. Dieser in der Natur des Liganden begründete Effekt muß in den Nickelkomplex-Copolymerisaten I und II zunächst kompensiert werden, wodurch die Nickelanreicherung hier geringer ausfällt als die Kobaltanreicherung bei den Kobaltkomplex-Copolymerisaten III und IV.

Am Beispiel des Harzes III wurde versucht, das im batch-Verfahren erzielte Trennergebnis in einer Chromatographiesäule zu verbessern. Hierzu wurde das Harz (NH_4-Form) mit einer jeweils $3 \cdot 10^{-3}$ molaren $CoCl_2/NiCl_2$-Mischung bis zur Sättigung beladen. Nach dem vollständigen Ausspülen der überschüssigen $CoCl_2/NiCl_2$-Lösung mit Wasser wurden mittels einer 1 molaren NH_3/NH_4Cl-Lösung die gebundenen Ionen eluiert. Das Eluat wurde hierbei portionsweise aufgefangen und photometrisch bezüglich seiner Co^{2+}- und Ni^{2+}-Konzentration untersucht. Auf diese Weise konnten die in Abb. 6 dargestellten Elutionskurven erstellt werden.

Aus den Flächen unter den Kurven geht hervor, daß unter diesen Bedingungen auf dem Harz III eine Kobaltanreicherung um den Faktor 1.61 zu verzeichnen ist. Dieses Ergebnis liegt unter dem für das gleiche Harz im batch-Verfahren erzielten Wert von 2.12. Es muß angenommen werden, daß sich beim Durchgang durch die Chromatographiesäule das Gleichgewicht gemäß Gl. 19 nicht vollständig einstellen

kann, sondern ein Teil der austauschaktiven Zentren statistisch besetzt wird.

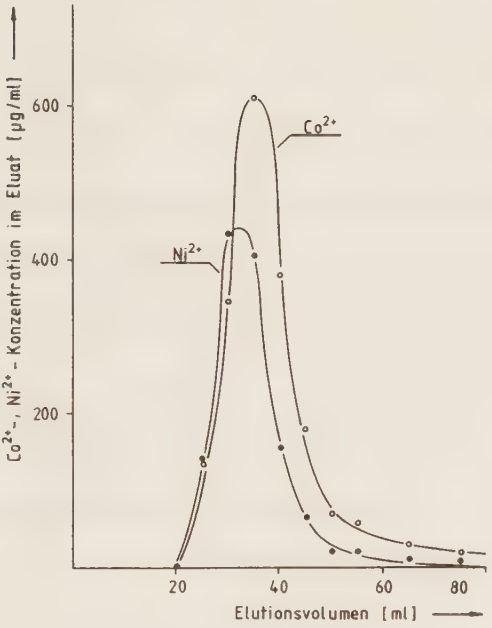


Abb. 6: Co^{2+}/Ni^{2+}-Elution aus Harz III (Comonomer: $[R_2PS_2]_2Co$) nach dessen Sättigung mit einer $CoCl_2/NiCl_2$-Lösung auf einer Chromatographiesäule.
Harzmenge 15.0 g, Säulenlänge 30 cm, Säulendurchmesser 1.4 cm, Elutionsgeschw. 1 ml/min.

Zusammenfassend sei noch einmal festgehalten, daß sich an den meisten der hier hergestellten komplexmodifizierten Harze (nämlich den Co- und Ni-Copolymerisaten I-IV) Ionenaustauschprozesse durchführen lassen, wobei in diesen Fällen eine deutliche Ionenselektivität dieser Polymere festgestellt wurde.

Die Tatsache, daß nicht alle einpolymerisierten Metallionen eluierbar sind, ist auf die bekanntlich starke Verknäuelung der Polymerketten zurückzuführen, durch die das Eluans nicht zu allen Zentren Zugang findet. Erschwerend wirken dürfte hierbei auch der hydrophobe Charakter dieser Harze, der eine schlechte Benetzung durch wäßrige Medien zur Folge hat. Dies trifft vor allem auf das Cr-Copolymerisat V zu. Hier führt die oktaedrische Koordination des Metallions mit drei Chelatliganden, die ihrerseits wiederum mit je zwei Polymerketten verknüpft sein können, vermutlich zu einer vollständigen Abkapselung der Cr^{3+}-Ionen gegen eluierende Agentien.

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Die Herstellung der Phosphor(III)-Verbindungen sowie die Durchführung der Polymerisationen erfolgte unter Stickstoff in geschlossenen Apparaturen. Die verwendeten Lösungsmittel waren mittels einer Pb/Na-Legierung getrocknet und von Luftsauerstoff befreit.

Die angegebenen Schmelzpunkte (geschlossene Röhrchen) sind nicht korrigiert.

Die physikalisch-chemischen Untersuchungen wurden mit folgenden Geräten vorgenommen:

NMR: HX 90 R, Bruker-Physik, 90 MHz,
R-24 B, Hitachi Perkin-Elmer, 60 MHz,
Bezug: TMS (^{1}H-NMR), 85 % H_3PO_4 (^{31}P-NMR),
positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung,
es gelten folgende Abkürzungen: s = Singulett,
d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, mc = Multiplett zentriert.

IR: Perkin-Elmer 283, es gelten folgende Abkürzungen:
s = stark, b = breit, m = mittelstark, w = schwach

MS: Varian Mat 311 A (Ionisierungsenergie 70eV, Emissionsstrom 60µA, Quellentemperatur 200 - 210°C, Probentemperatur 30 - 140°C)

UV: DMR 21 Zeiss, Lösungsmittel Chloroform

Magnetisches Moment: Magnet B-E 10, Bruker-Physik, Waage 4107, Satorius, Messungen nach Gouy und Faraday, Pascal-Konstanten nach B.N. FIGGIS u. J. LEWIS[82]

C,H,N-Analyse: Perkin-Elmer Analyser 263

Die übrigen Elemente wurden wie folgt bestimmt:

Element	Aufschluß	Best.-Methode
P	Parr-Bombe	$Mg_2P_2O_7$ grav.
S	Parr-Bombe	$BaSO_4$ grav.
Co	konz. HNO_3	EDTA vol.
Ni	konz. HNO_3	EDTA vol.
Cr	konz. HNO_3	iodometrisch

Bei den Ionenaustauschexperimenten wurden die Co^{2+}- und Ni^{2+}-Bestimmungen photometrisch durchgeführt, und zwar nach ZIEGLER et. al.[83] (Co^{2+} als Thiocyanat) und nach KOCH / KOCH-DEDIC[84] (Ni^{2+} als Diacetyldioximat). Vgl. hierzu Kap. 6.7.

Molmasse: Dampfdruckosmometer, Knauer,
Lösungsmittel Chloroform (37°C)

Gelpermeationschromatographie: Säulenkombination Zorbax PSM (Du Pont) und μ-Styragel 10^4 Å (Waters Associates) Durchfluß 1 ml/min., Eichung mittels Polystyrol-Standards (800 - 370 000)

Volumenquellung[80]: In kalibrierten Meßröhrchen wurden eingewogene Proben des getrockneten Harzes mit einem Vibrator bis zur Volumenkonstanz gerüttelt. Nach Ermittlung des spezifischen Schüttvolumens wurde das Harz aufgelockert und anschließend mit Toluol oder Methanol aufgeschlämmt. Nach dem Absitzen wurde wiederum bis zum konstanten Volumen gerüttelt und nach 24 h das Gelbettvolumen abgelesen. Die Volumenquellung ergibt sich als Quotient aus dem spezifischen Gelbettvolumen und dem spezifischen Schüttvolumen.

Spezifische Oberfläche: Areameter II, Ströhlein
Über die getrockneten Harze wurde während 2 h bei 50°C Stickstoff geleitet. Anschließend wurden sie im Areameter auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs gekühlt. Aus der durch die N_2-Adsorption an der Harzoberfläche resultierenden Druckdifferenz gegenüber einem leeren Vergleichsgefäß ergibt sich die spezifische Oberfläche nach dem von HAUL und DÜMBGEN[79] vorgeschlagenen Auswertungsverfahren.

6.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

1.) 2-, bzw. 4-Chlorstyrol

Nach einer Vorschrift von J. VIETMEIER[85] wurde 4-Chlorbenzylchlorid in einer Wittig-Reaktion zu 4-Chlorstyrol umgesetzt. Dieses Verfahren hat gegenüber dem klassischen, von C.G. OVERBERGER und J.H. SAUNDERS[86] beschriebenen (Dehydratisierung von 1-(4-Chlorphenyl)ethanol-1), den Vorteil, daß die Synthese einen erheblich geringeren präparativen Aufwand erfordert und die Produkte in höherer Reinheit und besseren Ausbeuten erhalten werden.

Sdp. 68 - 69°C / 20 mbar Ausb. 61 % (Lit. 77 %)

In analoger Weise wurde 2-Chlorstyrol aus 2-Chlorbenzylchlorid erhalten.

Sdp. 70 - 71°C / 20 mbar Ausb. 54 %

Die Reinheit dieser Verbindungen wurde gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch kontrolliert. Nach Zugabe von ca. 50 ppm 4-tert.-Butylbrenzkatechin als Stabilisator wurden die Styrolderivate im Kühlschrank bei 5°C gelagert.

2.) Grignard-Verbindungen

Vinylchlorid, 2-Chlorstyrol sowie 4-Chlorstyrol wurden in Anlehnung an die von J.R. LEEBRICK und H.E. RAMSDEN[87] gegebene Vorschrift in die entsprechenden Grignard-Verbindungen übergeführt.

Nach Abtrennung vom überschüssigen Magnesium und acidimetrischer Gehaltsbestimmung wurden die Verbindungen ca. 0.2 molar in THF für die weiteren Umsetzungen verwandt.

3.) Diethylaminodichlorphosphan

Die Darstellung erfolgte aus PCl_3 und Diethylamin nach K. ISSLEIB und W. SEIDEL[37].

Sdp. 72 - 74°C / 20 mbar (Lit. 78°C / 23 mbar)
Ausb. 78 % (Lit. 76 %)

6.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Salze $R_2P(S)SHNR_3^1$ 15a-c

Zu 1 l 0.2 molarer Grignard-Lösung (in THF) wird bei -18°C (Eis / Kochsalz - Kühlung) eine Lösung von 17.4 g (0.1 mol) Diethylaminodichlorphosphan in 100 ml THF getropft. Um das hierbei entstandene $MgCl_2$ vollständig auszufällen, gibt man tropfenweise 100 ml Dioxan hinzu und filtriert sodann durch ein Schlenck-Rohr.

In das Filtrat leitet man anschließend unter weiterer Kühlung 7.1 g (0.2 mol) Chlorwasserstoffgas ein und filtriert das entstandene Diethylammoniumchlorid ab.

Nach Einleiten von 6.8 g (0.2 mol) Schwefelwasserstoffgas bei -18°C wird das Filtrat mit 9.1 g (0.09 mol) Triethylamin versetzt, wobei sich Triethylammoniumchlorid als feinkristalliner Niederschlag abscheidet. Unter vermindertem Druck wird sodann nach Entfernen der Kühlung das überschüssige H_2S zusammen mit ca. 250 ml Lösungsmittel abkondensiert und das Reaktionsgemisch erneut filtriert.

Das so erhaltene Filtrat wird schließlich bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 3.2 g (0.1 mol) Schwefel und 10.1 g (0.1 mol) Triethylamin in 150 ml Toluol versetzt, wobei es sich leicht erwärmt. Nach 3 h wird die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt. Nach Zugabe von weiteren 300 ml Toluol und erneutem Einengen auf die Hälfte des Volumens fallen die Triethylammoniumsalze 15b und 15c als

kristalline Niederschläge aus.

Zur Darstellung des Ammoniumsalzes 15a (R = Vinyl) wird das Verfahren dahingehend modifiziert, daß die Umsetzung mit Schwefel lediglich unter Zugabe von 0.3 g Triethylamin erfolgt. Durch Aufleiten von trockenem Ammoniakgas auf die so erhaltene Lösung der Divinyldithiophosphinsäure wird das Ammoniumsalz in feinkristalliner Form gefällt.

Die Salze 15a-c werden in Rohausbeuten von 50 - 70 % bezogen auf das eingesetzte Diethylaminodichlorphosphan erhalten. Zur weiteren Reinigung werden 15a-c wie unten angegeben aus geeigneten Lösungsmitteln umkristallisiert.

1.) Ammoniumdivinyldithiophosphinat 15a

Nach Umkristallisation aus Methacrylsäuremethylester (stabilisiert) wird 15a in Form von glänzenden, farblosen Blättchen erhalten.

Ausb. 6.7 g (40.1 %) Smp. 164 - 166°C (Zers.)

$C_4H_{10}NPS_2$ (167.2)

ber.	C 28.73	H 6.03	N 8.38	P 18 52	S 38.45
gef.	C 28.77	H 6.16	N 8.48	P 18.77	S 38.19
	28.86	6.20	8.14	18.63	38.40

MS: m/z = 150 (56 %) $[M-NH_3]^{+\bullet}$

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δ_P = 50.7 (s) (0.2 m in H_2O)

^1H-NMR: NH_4 δ_H = 4.7 (s) (0.2 m in D_2O)
NMR-Daten der Vinylprotonen siehe Anhang!

2.) Triethylammonium-bis(2-vinylphenyl)dithiophosphinat
15b

Farblose Nadeln aus Ethanol / Wasser (2:1).
Ausb. 17.9 g (44.3 %) Smp. 167 - 169°C (Zers.)

$C_{22}H_{30}NPS_2$ (403.4)

ber.	C 65.47	H 7.49	N 3.47	P 7.68	S 15.89
gef.	C 65.35	H 7.60	N 3.30	P 7.77	S 15.73
	65.19	7.66	3.28	7.63	15.81

MS: m/z = 302 (50 %) $[M-NEt_3]^{+\bullet}$

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δ_P = 57.7 (s) (0.2 m in $CHCl_3$)

^1H-NMR: (0.2 m in $CDCl_3$) δ_H: $H_{(o)}$ 8.7 (mc), $H_{(m,p)}$ 7.1 (mc)
H_{CH_2} 3.2 (q), H_{CH_3} 1.3 (t), $^3J_{HH}$ = 7.3
NMR-Daten der Vinylprotonen siehe Anhang!

3.) Triethylammonium-bis(4-vinylphenyl)dithiophosphinat 15c

Farblose Nadeln aus Ethanol / Wasser (2:1)

Ausb. 22.7 g (56.2 %) Smp. 168 - 170°C (Zers.)

$C_{22}H_{30}NPS_2$ (403.4)

ber.	C 65.47	H 7.49	N 3.47	P 7.68	S 15.89
gef.	C 65.33	H 7.49	N 3.21	P 7.70	S 15.85
	65.75	7.59	3.17	7.55	15.75

MS: m/z = 302 (61 %) $[M-NEt_3]^{+\cdot}$

$^{31}P\{^1H\}$-MNR: δ_P = 60.2 (s) (0.2 m in $CHCl_3$)

^1H-NMR: (0.2 m in $CDCl_3$) δ_H: $H_{(o)}$ 8.0 (mc), $H_{(m)}$ 7.3 (mc), H_{CH_2} 3.1 (q), H_{CH_3} 1.3 (t), $^3J_{HH}$ = 7.3

NMR-Daten der Vinylprotonen siehe Anhang!

6.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Ester $R_2P(S)SCH_3$ 17a-c

1.67 g 15a bzw. 4.03 g 15b oder 15c (jeweils 10 mmol) werden in 50 ml THF gelöst und nach Zugabe von 2 ml Methyliodid während 0.5 h auf 40°C erwärmt. Vom ausgefallenen Ammonium- bzw. Triethylammoniumiodid wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

Das resultierende Öl wird in wenig Methylenchlorid aufgenommen und mit einer wäßrigen Natriumthiosulfatlösung ausgeschüttelt. Zur weiteren Reinigung wird die getrocknete Methylenchloridphase über eine kurze Kieselgelsäule chromatographiert, wobei die Ester mit Methylenchlorid praktisch ohne Retention eluiert werden, während evtl. vorhandene Verunreinigungen bereits am Säulenanfang zurückgehalten werden.

Beim Einengen des Eluats werden 17a und 17c als Flüssigkeiten, 17b als Festsubstanz erhalten.

Für die weitere Verwendung des Esters 17c ist zu beachten, daß er sowohl in Lösung als auch in Substanz bereits bei Raumtemperatur zu einem unlöslichen Harz polymerisiert.

1.) Divinyldithiophosphinsäuremethylester 17a

farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit

Ausb. 1.34 g (81.6 %)

$C_5H_9PS_2$ (164.2)

ber.	C 36.57	H 5.52	P 18.86	S 39.09
gef.	C 36.27	H 5.50	P 18.93	S 39.02
	36.07	5.50	19.05	38.95

MS: m/z = 164 (70 %) $[M]^{+\cdot}$

$^{31}P\{^1H\}$-NMR: δ_P = 62.7 (s) (pur)

^1H-NMR: (pur) δ_H: H_{CH_3} 2.1 (d), $^3J_{PH}$ = 14.4

NMR-Daten der Vinylprotonen siehe Anhang!

2.) Bis(2-vinylphenyl)dithiophosphinsäuremethylester 17b

Farblose Kristalle nach Umkristallisation aus Ethanol

Ausb. 1.91 g (60.4 %) Smp. 72.5 - 73.5°C

$C_{17}H_{17}PS_2$ (316.4)

ber.	C 64.53	H 5.42	P 9.79	S 20.27
gef.	C 64.53	H 5.42	P 9.86	S 20.15
	64.79	5.45	9.88	20.18

MS: m/z = 316 (82 %) $[M]^{+\cdot}$

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: δ_P = 54.9 (s) (0.2 m in $CHCl_3$)

^{1}H-NMR: (0.2 m in $CDCl_3$) δ_H: $H_{(o)}$ 8.2 (mc), $H_{(m,p)}$ 7.4 (mc)
H_{CH_3} 2.4 (d), $^{3}J_{PH}$ = 15.1
NMR-Daten der Vinylprotonen siehe Anhang!

3.) Bis(4-vinylphenyl)dithiophosphinsäuremethylester 17c

viskose Flüssigkeit
Ausb. 2.10 g (66.4 %)

$C_{17}H_{17}PS_2$ (316.4)

ber.	C 64.53	H 5.42	P 9.79	S 20.27
gef.	C 63.98	H 5.44	P 9.81	S 20.35
	63.69	5.48	9.89	20.21

MS: m/z = 316 (68 %) $[M]^{+\cdot}$

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: δ_P = 64.7 (s) (0.2 m in $CHCl_3$)

^{1}H-NMR: (0.2 m in $CDCl_3$) δ_H: $H_{(o)}$ 7.1 (mc), $H_{(m)}$ 6.7 (mc),
H_{CH_3} 2.1 (d), $^{3}J_{PH}$ = 14.7
NMR-Daten der Vinylprotonen siehe Anhang!

6.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Metallkomplexe 18a-i

Zur Herstellung der Komplexe werden die in Wasser kaum löslichen Triethylammoniumsalze 15b und 15c zunächst mittels konz. NH_3 in die leicht wasserlöslichen Ammoniumsalze übergeführt. Hierzu suspendiert man 4.03 g (10 mmol) 15b bzw. 15c in 100 ml einer Mischng aus konz. NH_3 und Ethanol (2:1), erwärmt auf 60°C und engt im Rotationsverdampfer unter einem leichten Unterdruck zur Trockne ein. Falls sich der hierbei erhaltene Rückstand nicht klar in Wasser lösen sollte, ist dieser Vorgang zu wiederholen.

Zur Herstellung der Ni(II)- bzw. der Co(II)-Komplexe löst man den Trockenrückstand in 50 ml H_2O und versetzt die Lösung unter Rühren mit

1.19 g (5 mmol) $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$ in 50 ml Wasser

bzw.

1.19 g (5 mmol) $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ in 50 ml Wasser.

Im Falle der Cr(III)-Komplexe löst man den Komplexbildner in 50 ml Isopropanol und gibt

0.89 g (3.3 mmol) $CrCl_3 \cdot 6\ H_2O$ in 50 ml Isopropanol

hinzu. Hierbei fallen die Kobalt- und Nickelkomplexe spontan, die Chromkomplexe hingegen allmählich aus.

Bei der Herstellung der entsprechenden Divinyldithiophosphinate $[(CH_2=CH-)_2PS_2]_nM$ geht man direkt von dem Ammoniumsalz $(CH_2=CH-)_2P(S)SNH_4$ 15a aus und versetzt dessen Lösung in Wasser oder Isopropanol in analoger Weise mit den angegebenen Metallsalzlösungen.

Wegen der Oxidationsempfindlichkeit der Kobaltkomplexe 18d und 18e ist deren Darstellung unter Sauerstoffausschluß durchzuführen.

Die Niederschläge werden abfiltriert, nacheinander gründlich mit Wasser, Ethanol und Ligroin (30/50) gewaschen und sodann im Vakuum bei 40°C getrocknet.

1.) Bis[divinyldithiophosphinato]nickel(II) 18a

Nach Umfällen aus Chloroform / Ligroin (30/50) resultiert ein blauviolettes Pulver.
Ausb. 1.40 g (78.5 %) Smp. 157 - 159°C

$C_8H_{12}NiP_2S_4$ (357.1)

ber.	Ni 16.44	P 17.35	S 35.92
gef.	Ni 16.29	P 17.51	S 35.73
	16.35	17.49	35.31

Molmasse: 359 ± 5 (osmometr. in $CHCl_3$, 37°C)

MS: m/z = 356 (100 %) $[M]^{+\bullet}$

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: δ_P = 72.3 (s) (0.1 m in $CHCl_3$)

NMR-Daten der Vinylprotonen siehe Anhang!

Molsuszeptibilität: $\chi'_M = -121 \cdot 10^{-6}$ cm^3 mol^1
ber. nach Pascal: $-187 \cdot 10^{-6}$ cm^3 mol^{-1}

2.) Bis[bis(2-vinylphenyl)dithiophosphinato]nickel(II)
18b

Zur Reinigung wird der Komplex in Aceton / Chloroform (2:1) gelöst, filtriert und mit Isopropanol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim langsamen Einengen der Lösung fällt 18b in Form vom blauvioletten Kristallen an.

Ausb. 1.71 g (51.4 %) Smp. 234°C (Zers.)

$C_{32}H_{28}NiP_2S_4$ (661.5)

ber.	Ni 8.88	P 9.37	S 19.39
gef.	Ni 8.75	P 9.41	S 19.25
	8.69	9.45	19.36

Molmasse: 661 ± 8 (osmometr. in $CHCl_3$, 37°C)

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: δ_P = 82.7 (s) (0.1 m in $CHCl_3$)

^{1}H-NMR: (0.1 m in $CDCl_3$) δ_H: $H_{(o)}$ 8.4 (mc), $H_{(m,p)}$ 7.4 (mc)
NMR-Daten der Vinylprotonen siehe Anhang!

Molsuszeptibilität: $\chi'_M = -256 \cdot 10^{-6}$ cm^3 mol^{-1}
ber. nach Pascal: $-311 \cdot 10^{-6}$ cm^3 mol^{-1}

3.) Bis[bis(4-vinylphenyl)dithiophosphinato]nickel(II)
18c

Zur Umkristallisation wird der Komplex in Chloroform gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Aceton versetzt. Beim langsamen Einengen der Lösung fällt 18c in Form von blaugrünen Kristallen an.

Ausb. 2.46 g (74.4 %) Smp. 158°C (Zers.)

$C_{32}H_{28}NiP_2S_4$

ber.	Ni 8.88	P 9.37	S 19.39
gef.	Ni 8.72	P 9.28	S 19.30
	8.85	9.30	19.50

Molmasse: 663 ± 4 (osmometr. in $CHCl_3$, 37°C)

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR: δ_P = 79.7 (s) (0.1 m in $CHCl_3$)

^{1}H-NMR: (0.1 m in $CDCl_3$) δ_H: $H_{arom.}$ 7.6 (mc)
NMR-Daten der Vinylprotonen siehe Anhang!

Molsuszeptibilität: $\chi'_M = -383 \cdot 10^{-6}$ cm^3 mol^{-1}
ber. nach Pascal: $-311 \cdot 10^{-6}$ cm^3 mol^{-1}

4.) Bis[divinyldithiophosphinato]kobalt(II) 18d

Darstellung und Aufarbeitung erfolgen unter Sauerstoffausschluß. Nach Umfällen aus Chloroform / Ligroin (30/50) erhält man 18d als dunkelgrünes Pulver.

Ausb. 1.18 g (66.1 %) Smp. 87°C

$C_8H_{12}CoP_2S_4$ (357.3)

ber.	Co 16.49	P 17.34	S 35.89
gef.	Co 16.34	P 17.18	S 35.48
	16.19	17.21	35.39

MS: m/z = 357 $[M]^{+\cdot}$

μ_{eff} = 4.47 B.M. (298 K)

5.) Bis[bis(2-vinylphenyl)dithiophosphinato]kobalt(II)
18e

Darstellung und Aufarbeitung erfolgen unter Ausschluß von Luftsauerstoff. Zur Reinigung wird 18e in Chloroform gelöst und mittels Ligroin als grünes Pulver gefällt.

Ausb. 2.09 g (63.2 %) Smp. 175°C (Zers.)

$C_{32}H_{28}CoP_2S_4$ (661.7)

ber.	Co 8.91	P 9.36	S 19.38
gef.	Co 8.78	P 9.28	S 19.18
	8.70	9.30	19.20

Molmasse: 731 ± 21 (osmometr. in $CHCl_3$, 37°C)

μ_{eff}= 4.54 B.M. (298 K)

6.) Bis[bis(4-vinylphenyl)dithiophosphinato]kobalt(II)
18f

Nach Umkristallisation aus Aceton / Isopropanol wird 18f als leuchtend grüner, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausb. 2.21 g (66.8 %) Smp. 195°C (Zers.)

$C_{32}H_{28}CoP_2S_4$ (661.7)

ber.	Co 8.91	P 9.36	S 19.38
gef.	Co 8.62	P 9.31	S 19.20
	8.55	9.30	19.25

Molmasse: 688 ± 13 (osmometr. in $CHCl_3$, 37°C)

μ_{eff} = 4.42 B.M. (298 K)

7.) Tris[divinyldithiophosphinato]chrom(III) 18g

Nach Umfällen aus Chloroform / Ligroin (30/50) wird 18g als blauviolettes Pulver erhalten.
Ausb. 1.05 g (63.1 %) Smp. 148 - 150°C

$C_{12}H_{18}CrP_3S_6$ (499.6)

ber.	Cr 10.41	P 18.69	S 38.51
gef.	Cr 10.33	P 18.83	S 38.11
	10.38	18.78	38.15

Molmasse: 509 ± 12 (osmometr. in $CHCl_3$, 37°C)

MS: m/z = 499 (64 %) $[M]^{+\cdot}$

μ_{eff} = 3.87 B.M. (298 K)

8.) Tris[bis(2-vinylphenyl)dithiophosphinato]chrom(III)
18h

Nach Umkristallisation aus Chloroform / Isopropanol fällt 18h in Form von violetten Kristallen an.

Ausb. 1.80 g (56.6 %) Zers. ab ca. 280°C

$C_{48}H_{42}CrP_3S_6$ (956.7)

ber.	Cr 5.44	P 9.72	S 20.12
gef.	Cr 5.50	P 9.80	S 20.06
	5.49	10.08	20.15

Molmasse: 951 ± 13 (osmometr. in $CHCl_3$, 37°C)

μ_{eff} = 3.85 B.M.

9.) Tris[bis(4-vinylphenyl)dithiophosphinato]chrom(III)
18i

Nach Umkristallisation aus Chloroform / Ligroin (30/50) fällt 18i in blauvioletten Kristallen an.

Ausb. 2.30 g (72.2 %) Zers. ab ca. 280°C

Molmasse: 1007 ± 19 (osmometr. in $CHCl_3$, 37°C)

$C_{48}H_{42}CrP_3S_6$ (956.2)

ber.	Cr 5.44	P 9.72	S 20.12
gef.	Cr 5.46	P 9.68	S 20.02
	5.39	9.74	20.05

μ_{eff} = 3.91 B.M. (298 K)

6.6 Herstellung der Austauscherharze.

In einem becherförmigen Reaktionsgefäß (1 l Fassungsvermögen) mit Planschliffdeckel, Rückflußkühler, Einleitungsrohr und Propellerrührer wird eine Lösung von 1.5 g (0.2 %) Polyvinylalkohol (Dispergator, 75 % hydrolysiert, Mittelmolmasse 2000, Fa. Aldrich Chemical) in 750 ml Wasser vorgelegt. Das ummantelte Gefäß wird mittels eines Umlaufthermostaten auf 65°C beheizt. Zwecks Entfernung von Luftsauerstoff leitet man unter Rühren während 2 h Stickstoff durch die erwärmte Lösung.

Zwischenzeitlich wird in einem 250 ml Zweihalskolben eine Mischung aus den Matrixmonomeren (Styrol, Ethylenglykoldimethacrylat), der jeweiligen phosphororganischen Komponente ("Comonomer"), dem Lösungsmittel (Inertstoff) sowie 2,2'-Azoisobuttersäuredinitril (Initiator) von Luftsauerstoff befreit. Dies geschieht durch Einfrieren auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs, Evakuieren und anschließendes Auftauen im Vakuum, wobei dieser Vorgang dreimal durchzuführen ist.

Sodann wird die Monomermischung während 20 min in einem temperierten Bad (65°C) geschüttelt, um anschließend durch das Einleitungsrohr mittels eines leichten Stickstoffüberdruckes in die wäßrige Phase überführt zu werden. Hierbei darf die angegebene Temperatur bzw. Dauer der Vorpolymerisation keinesfalls überschritten werden, da sich sonst die Mischung wegen einer plötzlich einsetzenden Gel-

bildung nicht mehr überführen läßt.

Nach der Vereinigung beider Phasen wird die Temperatur des Heizmantels auf 80°C erhöht und das Reaktionsgemisch unter diesen Bedingungen mit einer Geschwindigkeit von 600 min^{-1} gerührt.

Nach 24 h wird auf 60°C gekühlt und die entstandene Harzaufschlämmung durch ein im Reaktorboden befindliches Ventil abgelassen. Durch anschließendes Aufgießen auf ein Prüfsieb (0.04 mm) und kräftiges Spülen mit Wasser wird das Perlpolymerisat von Feinstaubanteilen befreit. Es wird sodann intensiv mit Ethanol gewaschen und schließlich im Vakuum während 24 h bei 50°C getrocknet.

Die so hergestellten Polymerisate fallen als nahezu kugelförmige Partikel mit 0.2 - 0.5 mm Durchmesser an.

Die Harze I - VI wurden nach den im folgenden beschriebenen Ansätzen hergestellt. Hierbei gelten die Abkürzungen:

EGDMA = Ethylenglykoldimethacrylat

AIBN = 2,2'-Azoisobuttersäuredinitril

R = 4-Vinylphenyl

Harz I:

30.0 g	Styrol
67.0 g	EGDMA
3.0 g	$[R_2PS_2]_2Ni$
0.4 g	AIBN
100.0 g	Toluol

Ausb. 96.2 g (olivgrün)

O_{sp}: 215 m^2/g

spez. Schüttvolumen: 2.04 ml/g

Volumenquellung: 1.73 in Toluol; 1.70 in Methanol

Metallgehalt: 35.8 µmol/g

Austauschkapazität: 24.6 µmol/g

Harz II:

97.0 g	EGDMA
3.0 g	$[R_2PS_2]_2Ni$
0.4 g	AIBN
100.0 g	Toluol

Ausb. 98.5 g (olivgrün)

O_{sp}: 483 m^2/g

spez. Schüttvolumen: 2.78 ml/g

Volumenquellung: 1.24 in Toluol; 1.15 in Methanol

Metallgehalt: 36.3 µmol/g

Austauschkapazität: 20.9 µmol/g

Harz III:

30.0 g Styrol
67.0 g EGDMA
3.0 g $[R_2PS_2]_2Co$
0.4 g AIBN
100.0 g Toluol

Ausb. 95.7 g (hellgrün)
O_{sp}: 258 m^2/g
spez. Schüttvolumen: 2.24 ml/g
Volumenquellung: 1.51 in Toluol; 1.49 in Methanol
Metallgehalt: 31.4 µmol/g
Austauschkapazität: 21.2 µmol/g

Harz IV:

97.0 g EGDMA
3.0 g $[R_2PS_2]_2Co$
0.4 g AIBN
100.0 g Toluol

Ausb. 93.5 g (hellgrün)
O_{sp}: 499 m^2/g
spez. Schüttvolumen: 3.30 ml/g
Volumenquellung: 1.09 in Toluol; 1.16 in Methanol
Metallgehalt: 29.7 µmol/g
Austauschkapazität: 16.3 µmol/g

Harz V:

30.0 g Styrol
67.0 g EGDMA
3.0 g $[R_2PS_2]_3Cr$
0.4 g AIBN
100.0 g Toluol

Ausb. 97.1 g (blau)

O_{sp}: 294 m^2/g

spez. Schüttvolumen: 2.26 ml/g

Volumenquellung: 1.49 in Toluol und in Methanol

keine beobachtbare Ionenaustauschreaktion!

Harz VI:

30.0 g Styrol
67.0 g EGDMA
3.0 g $R_2P(S)SHNEt_3$
100.0 g Chloroform

Ausb. 92.9 g (farblos)

O_{sp}: 226 m^2/g

spez. Schüttvolumen: 1.60 ml/g

Volumenquellung: 1.89 in Toluol; 1.78 in Methanol

Austauschkapazität: 12.9 µmol/g

6.7 Durchführung der Ionenaustauschexperimente

1.) Photometrische Co^{2+}- / Ni^{2+} - Bestimmung

Während sich die Austauschkapazitäten für die einzeln aufgenommenen Ionensorten volumetrisch mittels 0.1 molarer EDTA bestimmen lassen (s. 6.7.2), versagt diese Analysenmethode im Falle gemischter Co^{2+}- / Ni^{2+} - Lösungen. Daher wurden diese, wie bereits erwähnt, photometrisch bestimmt. Die hierbei verwendeten Methoden werden im folgenden beschrieben.

Reagenzien:

Acetatpuffer:	160 ml konz. Essigsäure und 25 g Natriumacetat ad 1000 ml
KF-Lösung:	3 % in H_2O
KSCN-Lösung:	25 % in H_2O
Tri-n-butylammoniumacetat:	100 g Tri-n-butylamin werden unter Eiskühlung mit konz. Essigsäure auf 250 ml aufgefüllt.
Natriumtartratlösung:	10 % in H_2O
Diacetyldioximlösung:	1 % in Ethanol

Co^{2+} als Thiocyanat[83]

2 ml der Probelösung, die 50 - 150 µg Co^{2+}- bzw. Ni^{2+} enthalten sollte, werden in einem Meßkolben auf 50 ml verdünnt. Zur Doppelbestimmung werden hiervon jeweils 20 ml in einem 100 ml fassenden Scheidetrichter mit

10 ml Acetatpuffer pH 4
1 ml KF-Lösung
3 ml KSCN-Lösung
1 ml Tri-n-butylammoniumacetat und
10 ml $CHCl_3$

versetzt. Sodann wird 1 min intensiv geschüttelt und nach 30 min die $CHCl_3$-Phase in einen 20 ml Meßkolben übergeführt. Hierbei verwendet man einen Trichter, in dessen Hals sich ein kleiner Wattefilter befindet. Auf diese Weise werden evtl. mitgerissene Wassertröpfchen zurückgehalten. Die Watte wird beim Auffüllen des Meßkolbens sorgfälltig mit $CHCl_3$ ausgewaschen. Die leuchtend blaue Lösung von $[(n\text{-Butyl})_3NH]_2[Co(SCN)_4]$ wird in einer 1 cm Quarzküvette bei 321 nm gegen eine Blindprobe photometriert.

Die Eichung mittels komplexometrisch eingestellter Stammlösungen ergibt für die Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion E einen linearen Verlauf gemäß Gl. 20

$$E_{321} = 0.0027 + 0.005679\ (\mu g\ Co/ml) \qquad (Gl.\ 20)$$

Die Linearität der Eichgeraden wurde, wie analog auch bei der im folgenden beschriebenen Ni-Bestimmung, bis 200 µg Co/ml auch in Gegenwart einer bis zu vierfachen Nickelmenge überprüft.

Ni^{2+} als Diacetyldioximat[84]

Die aus der Co-Bestimmung im Scheidetrichter verbliebene wäßrige Phase wird durch Zugabe von 5 ml konz. NH_3 auf pH 10 eingestellt. Sodann wird mit

2 ml Natriumtartratlösung und
1 ml Diacetyldioximlösung

versetzt und anschließend nacheinander mit 7, 5 und 3 ml $CHCl_3$ ausgeschüttelt, wobei die $CHCl_3$-Phasen in einem 2o ml Meßkolben gesammelt werden. Auch hier empfiehlt sich die bei der Co-Bestimmung bereits erwähnte Verwendung eines Filterwattebausches. Nach dem Auffüllen des Meßkolbens wird die gelbe Lösung von Bis[diacetyldioximato]nickel(II) in einer 1 cm Quarzküvette bei 350 nm photometriert.

Für die Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion wurde die folgende Eichgerade ermittelt:

$$E_{350} = 0.0056 + 0.002449 \text{ (µg Ni/ml)} \qquad \text{(Gl. 21)}$$

Zu beachten ist, daß zuvor die Co-Abtrennung quantitativ erfolgt sein muß, da auch Co^{2+}-Ionen unter den gegebenen Bedingungen mit Diacetyldioxim extrahierbare, gefärbte Komplexe bilden.

Sowohl bei der Co- als auch bei der Ni-Bestimmung lagen bei der Eichung die Abweichungen der Einzelwerte von der Ausgleichsgeraden bei ± 2 %.

2.) Bestimmung der Gesamtaustauschkapazitäten

15.0 g getrocknetes Harz werden zur Quellung in Methanol / Wasser (1:1) suspendiert und nach ca. 2 h in eine Chromatographiesäule (1.4 cm Innendurchmesser) übergeführt. Zur Elution der Metallionen werden 100 ml einer jeweils ca. 1 molaren NH_3/NH_4Cl-Lösung verwandt. Die Säule wird anschließend mit Wasser neutral gewaschen, wobei die ersten 150 ml des Waschwassers mit dem Eluat vereinigt werden. Der Metallgehalt der so erhaltenen Lösung wird sodann komplexometrisch (0.1 m EDTA) bestimmt (Verbrauch 2 - 4 ml).

Zum Beladen des nunmehr in der NH_4-Form vorliegenden Harzes werden 10 ml einer eingestellten 0.1 molaren Metallsalzlösung (Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}) in einem Tropftrichter auf 100 ml verdünnt und mit einer Fließgeschwindigkeit von ca. 2 ml/min durch die Säule laufen lassen. Anschließend wird noch mit 150 ml Wasser gewaschen und die am Säulenaus-

gang aufgefangene Lösung bezüglich ihres Metallgehaltes untersucht. Aus der Differenz zur eingesetzten Metallionenmenge (hier 1.0 mmol) läßt sich die durch Elution bestimmte Austauschkapazität überprüfen. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß bei höherer Fließgeschwindigkeit (> 10 ml/min) ein "Schlupf" von ca. 10 % der max. aufzunehmenden Metalläquivalente zu beobachten ist.

Bei mehrfacher Wiederholng dieser Elutions- / Beladungsexperimente liegt die Streuung der Einzelwerte bei ca. 3 %, eine signifikante Abhängigkeit der Austauschkapazitäten von der Art des Metallions konnte nicht beobachtet werden.

3.) Äquilibrierungsexperimente nach dem batch-Verfahren

50.0 g getrocknetes Harz (NH_4-Form) werden zur Quellung in einem 500 ml Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen in 200 ml Methanol / Wasser (1:1) und 25 ml Acetatpuffer (pH 4) mittels eines Magnetrührers langsam gerührt. Nach ca. 2 h gibt man unter weiterem Rühren 10 ml einer eingestellten, jeweils 0.1 molaren $CoCl_2$/$NiCl_2$-Lösung hinzu. In zeitlichen Abständen wird die Rührung unterbrochen, das Harz während 2 min absitzen lassen und aus der überstehenden Lösung eine 2 ml Probe entnommen.

Diese wird sodann wie unter Punkt 1 beschrieben photometrisch auf ihren Co^{2+}- und Ni^{2+}-Gehalt untersucht. Aus der Abnahme der Metallionenkonzentration in der überstehen-

den Lösung wird auf die Co^{2+}- bzw. Ni^{2+}-Aufnahme des betreffenden Harzes geschlossen.

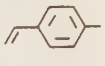
Nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung (max. 5 h) wird das Harz in einer Chromatographiesäule (3 cm Innendurchmesser) zwecks Entfernung der überschüssigen Metallsalzlösung intensiv gewaschen, sodann die aufgenommenen Metallionen mittels 1 molarer NH_3/NH_4Cl-Lösung eluiert und anschließend neutral gewaschen. Das Eluat wird in einem 1 l Meßkolben zusammen mit dem Wasser aus dem zweiten Waschvorgang gesammelt und bezüglich seiner Co^{2+}-/ Ni^{2+}-Konzentration photometrisch bestimmt. So ergibt sich die Möglichkeit die Sättigungswerte der Ionenaufnahme auch auf direktem Wege zu überprüfen.

Die Äquilibrierungsexperimente wurden im schwach sauren Medium (pH 4) durchgeführt, um evtl. Konzentrationsabnahmen durch Metallhydroxidausfällung zu vermeiden. Aus den Ergebnissen analoger Messungen an einem lediglich aus den Matrixmonomeren hergestellten Harz ging hervor, daß eine Konzentrationsabnahme durch bloße Adsorption der Metallionen an der Matrix nicht erfolgt.

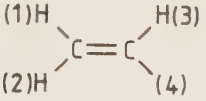
6.8 Anhang

1.) NMR-Daten der Vinylprotonen

Für die in den Verbindungen $R_2P(S)SHNR'_3$ 15a-c,
$R_2P(S)SCH_3$ 17a-c und
$[R_2PS_2]_2Ni$ 18a-c

15, 17, 18	a	b	c
R			

vorliegenden Spinsysteme der Vinylprotonen



wurden die folgenden NMR-Parameter ermittelt:

Nr.	H(1)	H(2)	H(3)	$J_{1,2}$	$J_{1,3}$	$J_{2,3}$
15a	5.88	6.05	6.51	1.3	11.6	17.8
17a	6.22	6.39	6.42	1.1	11.6	17.7
18a	6.23	6.28	6.36	0.8	12.0	17.4

Tab. 14 : δ_H und J_{HH}-Werte (Hz) im Bereich der Vinylprotonen

Nr.	H(1)	H(2)	H(3)	$J_{1,2}$	$J_{1,3}$	$J_{2,3}$
15b	4.69	5.20	7.21	1.6	10.9	17.2
17b	4.91	5.36	7.01	1.2	10.8	17.1
18b	4.91	5.29	6.63	1.1	10.9	16.9
15c	5.23	5.74	6.67	0.8	11.0	17.6
17c	5.37	5.84	6.72	0.7	10.8	17.7
18c	5.39	5.86	6.73	0.6	10.9	17.6

Tab. 14 (Fortsetzung): δ_H und J_{HH}-Werte (Hz) im Bereich der Vinylprotonen

Nr.	$J_{1,4}$	$J_{2,4}$	$J_{3,4}$
15a	49.5	26.6	26.8
17a	51.2	27.0	28.1
18a	51.4	28.0	28.7

Tab. 15: J_{PH}-Werte (Hz) im Bereich der Vinylprotonen

Tab. 14 u.15: Konzentrationsangaben siehe Kap. 6.3 - 6.5

2.) IR-Daten

15a (KBr): 3080 s, 2990 s, 2800 s, 1645 m, 1400 s, 1375 s, 1260 w, 1250 w, 1015 m, 980 s, 970 s, 960 s, 950 s, 720 s, 700 s, 650 s, 590 m, 550 m, 415 m, 395 s.

15b (KBr): 3080 w, 3040 w, 2980 m, 2940 m, 2760 w, 2640 m, 2470 w, 1850 w, 1620 w, 1555 w, 1455 s, 1390 m, 1360 m, 1315 w, 1305 w, 1270 w, 1220 w, 1200 m, 1160 m, 1120 s, 1050 m, 1030 w, 1010 w, 985 s, 920 s, 885 w, 830 m, 775 s, 750 m, 670 s, 635 s, 585 s, 550 s, 505 w, 485 m, 435 m.

15c (KBr): 3080 w, 3060 w, 2970 s, 2940 s, 2660 m, 2470 m, 1940 w, 1850 w, 1695 w, 1625 m, 1590 w, 1545 m, 1490 m, 1470 s, 1450 m, 1430 w, 1390 s, 1365 w, 1310 w, 1290 m, 1275 w, 1200 w, 1180 m, 1155 m, 1110 w, 1090 s, 1055 w, 1025 w, 1010 m, 995 s, 920 s, 845 s, 800 w, 785 m, 745 w, 730 w, 660 s, 620 s, 550 s, 510 m, 560 w, 410 m.

17a (kapillar): 3080 w, 3010 w, 2990 m, 1595 w, 1425 m, 1380 s, 1310 w, 1260 w, 1020 m, 975 s, 915 w, 755 s, 715 s, 695 m, 635 s, 575 m, 550 w, 475m.

17b (KBr): 3085 w, 3055 w, 2610 w, 1855w, 1835 w, 1620 w, 1585 w, 1555 w, 1460 m, 1430 w, 1415 w, 1315 w, 1270 w, 1200 m, 1160 w, 1120 m, 1060 w, 1015 w, 990 m, 980 s, 935 m, 920 s, 875 w, 790 m, 770 s, 760 s, 740 m, 695 s, 645 s, 635 s, 580 m, 525 s, 490 w, 480 m, 455 w, 430 w,

17c (kapillar): 3080 w, 3050 w, 3000 w, 2990 w, 2920 m, 1630 m, 1595 s, 1420 m 1395 s, 1310m, 1295 m, 1275 w, 1205 m, 1185 m, 1095 s, 1065 w, 1030 m, 1015 m, 985 s, 960 w, 915 s, 840 s, 800 m, 790 m, 740 m, 685 s, 640 s, 625 s, 600s, 530 s, 480 m, 410 m.

18a (KBr): 1590 m, 1380 s, 1260 w, 1015 m, 960 s, 745 s, 710 s, 640 s, 580 m, 545 w, 510 m, 400 w, 340 s.

18b (KBr): 1625 w, 1585 w, 1570 w, 1555 w, 1475 m, 1460 s, 1440 s, 1420 m, 1275 w, 1200 m, 1160 w, 1125 s, 1065 m, 1035 m, 975 s, 930 s, 880 w, 790 m, 765 s, 745 s, 730 m, 680 s, 615 s, 590 s, 560 s, 500 w, 485 m, 430 m, 335 s.

18c (KBr): 1625 w, 1590 m, 1550 w, 1490 m, 1420 w, 1390 s, 1295 w, 1185m, 1120 m, 1100 s, 1025 w, 1010 m, 985 s, 925 s, 920 s, 830 s, 800 w, 740 w, 650 s, 640 s, 610 s, 560 s, 510 w, 465 m, 415 m, 340 s.

18d (KBr): 1595 w, 1385 s, 1260 m, 1020 m, 970 s, 805 w, 730 s, 720 s, 710 s, 645 s, 590 m, 550 w, 490 w, 480 w, 410 w, 300 m.

18e (KBr): 1625 w, 1585 w, 1555 w, 1475 w, 1460 s, 1435 m, 1415 w, 1275 w, 1200 m, 1165 w, 1125 m, 1065 w, 1035 w, 1020 w, 980 m, 920 s, 880 w, 790 m, 770 s, 745 m, 685 m, 615 m, 585 m, 555 s, 500 w, 485 w, 425 w, 350 m, 325 m.

18f (KBr): 1625 m, 1590 m, 1550 m, 1490 m, 1470 w, 1420 w, 1390 s, 1290 m, 1270 w, 1205 w, 1185 m, 1155 w, 1095 s, 1025 m, 1010 m, 985 m, 915 s, 835 s, 800 w, 790 w, 740 w, 660 s, 625 s, 550 s, 510 w, 470 m, 405 m, 360 w, 300 m.

18g (KBr): 1590 w,1380 s, 1260 m, 1015 m, 960 s, 730 s, 705 s, 645 s, 585 w, 545 m, 495 m, 410 w, 295 s.

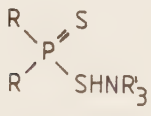
18h (KBr): 1630 w, 1585 w, 1555 m, 1460 s, 1435 w, 1415 w, 1270 w, 1200 m, 1165 w, 1125 m, 1055 m, 1020 w, 980 m, 920 s, 875 w, 790 m, 765 s, 745 w, 680 s, 620 m, 585 s, 555 s, 500 w, 480 w, 430 m, 375 w, 350 m, 310 s.

18i (KBr): 1625 m, 1590m, 1550 m, 1490 m, 1420 w, 1390 s, 1295 w, 1275 w, 1205 w, 1185 m, 1095 s, 1025 m, 1010 m, 985 m, 915 s, 835 s, 800 w, 785 w, 740 w, 640 s, 610 s, 555 s, 510 w, 475 m, 410 m, 400 w, 355 w, 300 s.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, ob selektive Ionenaustauscher dadurch erhalten werden können, daß man polymerisierbare Metallkomplexe mit geeigneten Monomeren zu hochvernetzten Harzen copolymerisiert. Durch Eluieren der Metallionen sollten dann in der so hergestellten Matrix Koordinationsstellen zurückbleiben, die, bedingt durch die räumliche Anordnung der Donatoratome und Größe des entstandenen Hohlraumes, gleichsam "maßgeschneidert" für die ursprünglich vorhandene Ionenart sind.

Zur Überprüfung dieser Arbeitshypothese wurden zunächst die vinylisch substituierten Ammoniumdithiophosphinate 15 als Komplexbildner synthetisiert.



15

15	a	b	c
R			
R'	H	Et	Et

Ihre Darstellung gelang, ausgehend vom Diethylaminodichlorphosphan 11 in einer vierstufigen Synthese ohne Isolierung der Zwischenprodukte 12-14 gemäß den Gleichungen 10-13.

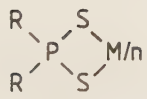
$$2\ RMgCl + \underset{\underline{11}}{Cl_2PNEt_2} \longrightarrow \underset{\underline{12}}{R_2PNEt_2} + 2\ MgCl_2 \qquad \text{(Gl. 10)}$$

$$\underline{12} + 2\ HCl \longrightarrow \underset{\underline{13}}{R_2PCl} + [H_2NEt_2]Cl \qquad \text{(Gl. 11)}$$

$$\underline{13} + H_2S + NEt_3 \longrightarrow \underset{\underline{14}}{R_2P(S)H} + [HNEt_3]Cl \qquad \text{(Gl. 12)}$$

$$\underline{14} + \tfrac{1}{8}\ S_8 + NR'_3 \longrightarrow \underset{\underline{15}}{R_2P(S)SHR'_3} \qquad \text{(Gl. 13)}$$

Die Komplexbildner 15 gaben mit Metallionen in wäßriger oder alkoholischer Lösung die Chelatkomplexe 18.

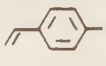


18

18 M/n \ R			
Ni/2	a	b	c
Co/2	d	e	f
Cr/3	g	h	i

Außerdem wurden die Methylester 17 hergestellt (Gl. 16).

$$\underline{15} + CH_3I \longrightarrow \underset{\underline{17}}{R_2P(S)S\text{-}CH_3} + [HNR^1_3]I \qquad \text{(Gl. 16)}$$

17	a	b	c
R			

Sie wurden zu Vergleichszwecken benötigt, um das Polymerisationsverhalten der R_2PS_2-Gruppierung sowohl in Metallkomplexen als auch in metallfreien Verbindungen untersuchen zu können.

Die molekularen Strukturen der erstmals in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen 15, 17 und 18 wurden, soweit möglich durch IR-, NMR- und Massenspektren sowie durch Elementaranalysen und Molmassebestimmungen erhärtet. Die planare, tetraedrische bzw. oktaedrische Mikrosymmetrie der in den Metallkomplexen vorliegenden Chromophore NiS_4, CoS_4 bzw. CrS_6 wurde durch die Ergebnisse magnetischer und elektronenspektroskopischer Messungen gesichert.

Es zeigte sich, daß lediglich die 4-vinylphenylsubstituierten Verbindungen 15c, 17c und 18c,f,i zur radikalisch initiierten Copolymerisation mit Vinylmonomeren (Styrol, Methacrylsäuremethylester) geeignet waren, während insbesondere die Derivate der Divinyldithiophosphinsäure die radikalische Polymerisation dieser Monomeren z.T. vollständig inhibierten.

Durch vernetzende Copolymerisation der Komplexe 18c, 18f und 18i mit Ethylenglykoldimethacrylat oder Styrol/Ethylenglykoldimethacrylat unter Anwendung der Suspensionspolymerisationstechnik wurden makroporöse Harze (O_{sp} = 200-500 m^2/g) erhalten, die als nahezu kugelförmige Partikel (0.2-0.5 mm Durchmmesser) in quantitativer Ausbeute anfielen. Durch elektronenspektroskopische Messungen wurde sichergestellt, daß die für die monomeren Komplexe ermittelte Koordinationsgeometrie der Metallionen auch in den Copolymerisaten vorlag.

Diese Harze wiesen bezüglich ihres Ionenaustauschvermögens ein sehr unterschiedliches Verhalten auf. Während das Chromkomplex-Copolymerisat keinerlei Austauschreaktion zeigte, ließ sich aus den Copolymerisaten des Nickel- und des Kobaltkomplexes 18c und 18f etwa die Hälfte der "einpolymerisierten" Metallionen durch Elution mit NH_3/NH_4Cl-Lösung entfernen.

Durch anschließende Behandlung mit Metallsalzlösungen wurden die durch Elution entfernten Metalläquivalente von den Harzen wieder aufgenommen, wobei auch nach mehrfacher Wiederholung dieses Prozesses kein "Ausbluten" der Harze beobachtet wurde.

Die hierbei erzielten spezifischen Austauschkapazitäten der Harze lagen bei ca. 20 µmol/g, wobei keine signifikante Abhängigkeit von der Art der aufgenommenen Ionen festgestellt wurde.

Brachte man hingegen die in ihrer Ammoniumform vorliegenden Harze ins Gleichgewicht mit Lösungen, die äquimolare

Mengen Co^{2+}- und Ni^{2+}-Ionen enthielten, so zeigte sich eine deutlich bevorzugte Aufnahme der ursprünglich im Harz vorhandenen Ionenart. So wurden Anreicherungsfaktoren von 1.3 bis 1.4 für Ni^{2+} bei den Nickelkomplex-Copolymerisaten und von 2.1 bis 2.4 für Co^{2+}-Ionen bei den Kobaltkomplex-Copolymerisaten erzielt.

Anzumerken ist, daß eine Kobaltanreicherung um den Faktor 1.3 auch dann beobachtet wird, wenn man anstelle der Metallkomplexe das Triethylammoniumsalz 15a zur Copolymerisation einsetzt. Da in diesem Fall keine kobaltspezifische Orientierung der Chelatliganden im Harz vorliegen kann, ist anzunehmen, daß sich die Kobaltdithiophosphinatokomplexe gegenüber ihren Ni-Analoga aus thermodynamischen und/oder kinetischen Gründen bevorzugt bilden. Die im Rahmen dieser Arbeit festgestellte Abhängigkeit der Komplexbildung im Polymer von der metallspezifischen Orientierung der in ihm fixierten Chelatliganden steht somit in Konkurrenz zu der oben erwähnten ligandspezifischen Tendenz zur bevorzugten Bildung von Kobaltkomplexen. Beide Effekte verstärken einander im Falle der Co-spezifischen Harze und sind gegenläufig bei den Ni-spezifischen Harze. Jedoch zeigt die dennoch zu beobachtende Nickelanreicherung bei den Nickelkomplex-Copolymerisaten, daß ersterer Effekt deutlich überwiegt.

8. Literaturverzeichnis

(1) F.C. NACHOD u. J. SCHUBERT (Hrsg.), Ion Exchange Technologie, Academic Press Inc. Publishers, New York 1956

(2) F. VERNON, Hydrometallurgy 4, 147 (1979)

(3) I.L. JENKINS, Hydrometallurgy 5, 1 (1979)

(4) A. AKELAH u. D.C. SHERINGTON, Chem. Rev. 81, 557 (1981)

(5) V.A. DANANKOW, S.V. ROGOZHIN, V.A. SOMECHKIN u. T.P. SACHKOVA, J. Chromatogr. 82, 359 (1973)

(6) G. NAUMANN in Ullmanns Encyklopädie der Techn. Chemie, Bd. 13, S. 295 ff, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, New York 1977

(7) A. WARSHAWSKY, Hydrometallurgy 2, 197 (1976/1977)

(8) F.H. SPEDDING, E.I. FULMER, T.A. BUTLER, E.M. GLADROW, M. GOBUSH, P.E. PORTER u. J.M. WRIGHT J. Am. Chem. Soc. 69, 2812 (1947)

(9) F.H. SPEDDING, J.E. POWEL u. E.J. WHEElWRIGHT, J. Am. Chem. Soc. 76, 612 (1954)

(10) K.A. KRAUS u. G.E. MOORE, J. Am. Chem. Soc. 75, 1460 (1953)

(11) Y. MARCUS u. F. NELSON, J. Phys. Chem. 63, 77 (1959)

(12) P.H. TEYSSIE u. G. SMETS, Makromol. Chem. 26, 245 (1958)

(13) A. SUGH, N. OGAWA u. T. OCHIAI, Chem. Pharm. Bull. 25, 1596 (1977)

(14) G. MANEKE u. H.P. AURICH, Makromol. Chem. 148, 19 (1971)

(15) J.A. BUONO, R.W. KARIN u. J.L. FASCHING, Analyt. Chim. Acta 80, 327 (1975)

(16) J. STAMBERG, J. SEIDL u. J. RAHM, J. Polymer Sci. 31, 15 (1958)

(17) G. MANEKE u. J. DANHÄUSER, Makromol. Chem. 56, 208 (1962)

(18) R. HERING, J. Prakt. Chem. 31, 320 (1966) und dort zit. Lit.

(19) BAYER AG, Produktinformation zu Lewatit TP 207

(20) G. SCHWARZENBACH u. H. FLASCHKA, Die Komplexometrische Titration, F. Enke Verlag, Stuttgart 1976

(21) G. WULFF, Pure Appl. Chem. 54, 2093 (1982) und dort zit. Lit.

(22) G. WULFF u. G. VESPER, J. Chromatogr. 167, 171 (1978)

(23) H. NISHIDE u. E. TSUCHIDA, Makromol. Chem. 177, 2295 (1976)

(24) A.A. EFENDIEV u. V.A. KABANOV, Pure Appl. Chem. 54, 2077 (1982)

(25) S.N. GUPTA u. D.C. NECKERS, J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed. 20, 1609 (1982)

(26) R. UPPENKAMP, Dissertation, Düsseldorf 1978

(27) W. KUCHEN u. H. KECK, Z. Naturforsch. 31b, 437 (1976)

(28) U. BRAUN, Diplomarbeit, Düsseldorf 1979

(29) W. KUCHEN u. A. JUDAT, Chem. Ber. 100, 991 (1967)

(30) W. KUCHEN u. A. ROHRBECK, Chem. Ber. 105, 132 (1972)

(30a) A. ROHRBECK, Dissertation, Düsseldorf 1970

(31) E.L. GEFTER u. I.A. ROGACHEVA, J. Gen. Chem. USSR 31, 883 (1961) und dort zit. Lit.

(32) L. MAIER, Phosphorus 1, 111 (1971)

(33) W. KUCHEN, K. STROLENBERG u. J. METTEN, Chem. Ber. 96, 1733 (1963)

(34) W. KUCHEN, H. BUCHWALD, K. STROLENBERG u. J. METTEN, J. Liebigs Ann. Chem. 652, 28 (1962)

(35) H. NIEBERGALL u. B. LANGENFELD, Chem. Ber. 95, 64 (1962)

(36) A. BURG u. P.J. SLOTA, J. Am. Chem. Soc. 80, 1107 (1958)

(37) K. ISSLEIB u. W. SEIDEL, Chem. Ber. 92, 2681 (1959)

(38) L. MAIER, Helv. Chim. Acta 47, 2129 (1964)

(39) K. ISSLEIB u. H. BECKER, Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 282 (1977)

(40) A. SCHÖBERL u. A. WAGNER in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Org. Chemie, Bd. 9, S. 20 u. 118, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1963

(41) M. FILD u. R. SCHMUTZLER in G.M. Kosolapoff u. L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Vol. 4, S. 84, Wiley-Interscience, New York 1972

(42) G. PETERS, J. Org. Chem. 27, 2198 (1962)

(43) L. MAIER, Helv. Chim. Acta 49, 1249 (1966)

(44) T.R. HOPKINS u. P.R. VOGEL, J. Am. Chem. Soc. 78, 4447 (1956)

(45) N. KREUTZKAMP u. J. PLUHATSCH, Archiv Pharm. 291, 463 (1958)

(46) T.A. MASTRYUKOVA, A.E. SHIPOV u. M.I. KABACHNIK, Z. Obshch. Khim. 31, 507 (1961)

(47) I.F. LUTSENKO u. V.L. FOSS, Pure Appl. Chem. 52, 917 (1980)

(48) L. MAIER, Helv. Chim. Acta 52, 858 (1969)

(49) E. FLUCK u. H. BINDER, Z. Anorg. Allg. Chem. 354, 139 (1967)

(50) eigene Messung

(51) C.K. JØRGENSEN, Acta Chem. Scand. 16, 2017 (1962)

(52) R.G. CAVELL, E.D. DAY, W. BAYERS u. M. WATKINS, Inorg. Chem. 11, 1759 (1972)

(53) E.W. HOFFMANN, Dissertation, Düsseldorf 1981

(54) P. PORTA, A. SGAMELLOTTI u. N. VINCIGUERRA, Inorg. Chem. 7, 2625 (1968)

(55) P.E. JONES, G.B. ANSELL u. L. KATZ, Acta Cryst. B 25, 1939 (1969)

(56) H. WUNDERLICH u. H.G. WUSSOW, Acta Cryst. B 35, 750 (1979)

(57) D.E. BILLING u. A.E. UNDERHILL, Nature 210, 834 (1966)

(58) G. HÄGELE, W. KUCHEN u. H. KECK, Z. Naturforsch. 31 b, 1326 (1976)

(59) W. BRÜGEL, Kernresonanz-Spektrum und Chem. Konstitution, Bd. 1, S. 95, D. Steinkopf Verlag, Darmstadt 1967

(60) M.P. WILLIAMSON, S. CASTELLANO u. C.E. GRIFFIN, J. Phys. Chem. 72, 175 (1968)

(61) H. KECK u. W. KUCHEN, Phosporus and Sulfur 14, 225 (1983)

(62) L.J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und Chemische Konstitution, D. Steinkopf Verlag, Darmstadt 1966

(63) S.V. SHULYNDIN, Y.A. LEVIN u. B.E. IVANOV, Russ. Chem. Rev. 50 865 (1981)

(64) R.M. PIKE u. R.A. COHEN, J. Polymer Sci. 44, 531 (1960)

(65) D.A. AKHMEDZADE, M.K. MAMEDOV, E.I. MARKOVA, N.F. DZHANIBEKOV u. Y.G. MAMEDALIEV, U.S.S.R. SU 914,561 (1982); zit. in C.A. 97, 198 384 (1982)

(66) M.A. ASKAROV, E.N. SHAKIROVA u. S. MASHARIPOV, Uzb. Khim. Zh. 1977, 39; zit. in C.A. 89, 6625 (1978)

(67) M.L. HALLENSLEBEN, Makromol. Chem. 177, 3207 (1976)

(68) G. LEVESQUE, G. TABAK u. F. OUTURQUIN, C.R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C 280, 1289 (1975); zit. in C.A. 83, 115 061 (1975)

(69) T. HOUDA, K. YOSHIMURA u. S. ASANO, Japan. Kokai 73 34,119 (1973); zit. in C.A. 79, 67 048 (1973)

(70) H. ISHIKAWA, Y. TANABE, T. KANEHARA u. M. SHINDO, Japan. 74 26,612 (1974); zit. in C.A. 83, 59 760 (1975)

(71) K. HÄUPKE u. H. HOFFMANN, Z. Chem. 8, 463 (1968)

(72) J.R. MILLAR, D.G. SMITH, W.E. MARR u. T.R. KRESSMAN, J. Chem. Soc. 1963, 218

(73) W. FUNKE, Chimia 22, 111 (1968)

(74) J. SEIDL, J. MALINSKY, K. DUSEK u.W. HEITZ, Adv. Polymer Sci. 5, 113 (1967)

(75) H. GERRENS in Ullmanns Encyklopädie der Techn. Chemie, Bd. 19, S. 125, 4. Aufl. Verlag Chemie Weinheim (1980)

(76) H. HOPF, H. LÜSSI u. P. GERSPACHER, Makromol. Chem. 78, 24 - 36, 37 - 46 (1964)

(77) H. HOPF, H. LÜSSI u. E. HAMMER, Makromol. Chem. 82, 175 - 183, 184 - 189 (1965)

(78) H. HOPF, H. LÜSSI u. E. HAMMER, Makromol. Chem. 84, 274 - 281, 282 - 285, 286 - 289 (1965)

(79) R. HAUL u. K.L. DÜMPGEN, Chem. Ing. Techn. 32, 349 (1960) und 35, 586 (1963)

(80) W. HEITZ u. K.L. PLATT, Makromol. Chem. 127, 113 (1969)

(81) J.A. MARINSKY (Hrsg.), Ion Exchange, Vol 1, S. 229, M. Dekker Inc., New York 1966

(82) B.N. FIGGIS u. J. LEWIS in J. Lewis u. R.G. Wilkins, Modern Coordination Chemistry, Intersci. Publ. Inc., New York 1960

(83) M. ZIEGLER, O. GLEMSER u. E. PREISLER, Angew. Chem. 68, 436 (1956)

(84) O.G. KOCH u. G.A. KOCH-DEDIC, Handbuch der Spurenanalyse, Bd. 2, S. 873, 2. Aufl., Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1974)

(85) J. VIETMEIER, Diplomarbeit, Düsseldorf 1981

(86) C.G. OVERBERGER u. J.A. SAUNDERS, Org. Syn., Col. Vol. III, 204 (1955)

(87) J.R. LEEBRICK u. H.E. RAMSDEN, J. Org. Chem. 23, 935 (1958)

Herrn Prof. Dr. G. Wulff danke ich für die wertvollen Ratschläge bezüglich der Herstellung und Charakterisierung der Polymere sowie für die großzügige Bereitstellung von Arbeitsmitteln innerhalb seines Institutes.

Die REM-Aufnahmen von den Perlpolymerisaten wurden im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II dieser Universität angefertigt. Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. R. Kniep und seinen Mitarbeitern für ihre freundliche Hilfe danken.

Für die Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren danke ich den Herren P. Behm und Dr. W. Peters, vor allem aber Herrn M. Engelhardt. Ebenso sei den Herren R. Bürgel und G. Liehr sowie Herrn Dr. H. Keck für die Aufnahme und Diskussion der Masssenspektren gedankt.

Frau Beate Rau bin ich für ihre engagierte und zuverlässige Hilfe bei präparativen und analytischen Arbeiten dankbar.

Lebenslauf

30. Juni 1949	geboren in Altenbruch/Cuxhaven als Sohn des Arbeiters Max Braun und seiner Ehefrau Magdalene, geb. Hube
1955 - 59	Volksschulbesuch
1959 - 65	Besuch der Städtischen Realschule in Neuss; Abschluß: Mittlere Reife
April 65 - Sept. 68	Chemielaborantenlehre im Werk Dormagen der BAYER AG
Okt. 68 - März 72	Studium an der Fachhochschule Aachen, Abt. Jülich
24. März 1972	Graduierung zum Chemie-Ingenieur
April 72 - Juni 73	Wehrdienst
seit Nov. 1973	Chemiestudium an der Universität Düsseldorf
Februar 1976	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Februar 1979	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
15. Okt. 1979	nach Anfertigung der Diplomarbeit Aushändigung des Diploms
Mai 76 - Okt. 79	Anstellung als stud. Hilfskraft im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf
seit Nov. 1979	Verwalter der Planstelle eines wiss. Assistenten im selben Institut und Anfertigung dieser Dissertation
Familienstand:	verheiratet, ein Kind

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606